Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

MATHÉMATIQUES

SUR LES ESPACES LINÉAIRES DONT LA SPHÈRE UNITAIRE EST FAIBLEMENT COMPACTE

Par V. GANTMAKHER et V. ŠMULIAN

(Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 28. VIII. 1937)

Nous allons adopter la terminologie proposée par M. Banach (1). Dans tout ce qui suit E désigne un espace du type (B).

Notons d'abord la proposition suivante:

1) *E_1 étant un sous-espace séparable de $\overline{E}$, il existe pour toute fonctionnelle linéaire $F(f)$ définie dans E_1 une suite $\{x_n\}$ telle que l'on a:*

$$F(f) = \lim_{n\to\infty} f(x_n) \quad \text{et} \quad |x_n| \leqslant |F| + \frac{1}{n} \qquad (n = 1, 2, \ldots) \qquad (1)$$

Cette proposition a été démontrée par I. M. Gelfand (2) pour le cas $E_1 = \overline{E}$. On la démontre par la même méthode dans les conditions qui viennent d'être énoncées. Remarquons que d'après (1) $\overline{\lim}\,|x_n| \leqslant |F|$ et $|F(f)| = \lim |f(x_n)| \leqslant |f| \overline{\lim}\,|x_n|$, c'est-à-dire $|F| \leqslant \overline{\lim_{n\to\infty}}\,|x_n|$, d'où $|F| = \overline{\lim}\,|x_n|$. En multipliant x_n par des nombres convenablement choisis, on obtient les égalités:

$$|F| = |x_n| \text{*} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots).$$

Nous dirons que la sphère $|x| \leqslant 1$ est dénombrablement fermée, si pour chaque suite bornée $\{x_n\}$ il existe un élément x_0 tel que l'on a

$$\underline{\lim} f(x_n) \leqslant f(x_0) \leqslant \overline{\lim} f(x_n) \quad \text{pour chaque } f \subset \overline{E}.$$

2) *La sphère $|x| \leqslant 1$ dans E étant dénombrablement fermée, il correspond à toute fonctionnelle linéaire $F(f)$ définie dans un sous-espace linéaire séparable $E_1 \subset \overline{E}$ un élément $x_0 \subset E$ tel que*

$$|F| = |x_0|, \quad \text{et} \quad F(f) = f(x_0) \quad \text{pour chaque} \quad f \subset E_1.$$

Démonstration. On a $F(f) = \lim f(x_n)$ $(f \subset E_1)$ où $|x_n| = |F|$. Il existe, par hypothèse, un élément x_0 tel que

$$\underline{\lim} f(x_n) \leqslant f(x_0) \leqslant \overline{\lim} f(x_n) \quad \text{dans} \quad \overline{E}.$$

* Il faut remarquer qu'on peut déduire presque immédiatement du résultat obtenu le théorème de M. Mazur sur la forme générale des fonctionnelles linéaires définies dans un sous-espace séparable de (m) (3).

On a, donc, $F(f) = f(x_0)$ pour chaque $f \subset E_1$. Il est aussi facile de voir que $|x_0| = |F|$.

3) *Si la sphère* $|x| \leqslant 1$ *de l'espace séparable* E *est dénombrablement fermée, l'espace* E *est régulier.*

Démonstration. E étant séparable, il existe dans $\overline{E}$ un ensemble dénombrable et total $\{f_n\}$ des fonctionnelles linéaires. D'après la proposition 2) il correspond à chaque $F \subset \overline{E}$ un élément $x_0 \subset E$, tel que $F(f_n) = f_n(x_0)$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$. De même il correspond à toute $f_0 \subset \overline{E}$ un élément $x_0' \subset E$ tel que $F(f_0) = f_0(x_0')$ et $F(f_n) = f_n(x_0')$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$. Comme $f_n(x_0) = f_n(x_0')$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, on a $x_0 = x_0'$. Ainsi $F(f) = f(x_0)$ pour chaque $f \subset \overline{E}$.

Montrons à présent comment des résultats indiqués peut on déduire aisément le théorème dû à M. Plessner.

A. *Pour qu'un espace* E *soit régulier il faut et il suffit que la sphère* $|x| \leqslant 1$ *de* E *soit transfiniment fermée*.*

Démonstration. La nécessité des conditions indiquées étant évidente, il ne reste qu'à démontrer leur suffisance. Soit $F \subset \overline{E}$, et soit ξ_0 un nombre transfini quelconque. Considérons un ensemble quelconque

$$G_{\xi_0} \equiv \{f_1, f_2, \ldots, f_\xi, \ldots, (\xi_0 < \xi)\}$$

où $|f_\xi| \leqslant 1$ et toutes les f_ξ sont différentes. Si G_{ξ_0} est un ensemble dénombrable, il existe un élément x_0 tel que $F(f) = f(x_{\xi_0})$ pour chaque $f \subset G_{\xi_0}$ et $|x_{\xi_0}| \leqslant |F|$. On en déduit aisément par induction transfinie qu'il en est de même quel que soit le nombre transfini ξ.

On déduit de la proposition A (ce qui a déjà été indiqué par Plessner) la proposition suivante:

B. *Tout sous-espace linéaire fermé d'un espace régulier est aussi régulier.*

Cette dernière proposition permet d'établir le

Théorème 1. *Si* E *est régulier, la sphère unitaire* $(|x| \leqslant 1)$ *de* E *est faiblement compacte.*

Démonstration. Soit $\{x_n\} \subset E$ une suite quelconque bornée. Considérons le sous-espace fermé séparable $E_1 \subset E$ formé par la suite $\{x_n\}$. E_1 étant régulier, $\overline{E_1} = E_1$ est séparable et il en est donc de même pour $\overline{E_1}$; d'où l'on voit que la sphère $|F| \leqslant 1$ de $\overline{E_1}$ est faiblement compacte (au sens de la convergence faible des fonctionnelles). Posons $F_n(f) = f(x_n)$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$ pour $f \subset \overline{E_1}$. Il est évident que $|F_n| = |x_n| \leqslant C$ $(n = 1, 2, \ldots)$, donc la suite $\{F_n\}$ contient une suite partielle $\{F_{n_i}\}$ qui converge faiblement vers F_0. Alors $F_{n_i}(f) \to F_0(f)$, donc $f(x_{n_i}) \to f(x_0)$ pour chaque $f \subset \overline{E_1}$, c'est-à-dire la suite $\{x_{n_i}\}$ converge faiblement vers x_0.

Théorème 2. *Les deux notions: la sphère unitaire de* E *est dénombrablement fermée et la sphère unitaire de* E *est faiblement compacte, sont équivalentes.*

---

* Une sphère $|x| < 1$ est dite transfiniment fermée lorsque pour toute suite transfinie $\{x_\xi\}$, $\xi < \vartheta$, $|x_\xi| \leqslant 1$, il existe un élément x_0 tel que l'on a

$$\varliminf_{\xi \to \vartheta} f(x_\xi) \leqslant f(x_0) \leqslant \varlimsup_{\xi \to \vartheta} f(x_\xi) \text{ pour chaque } f \subset \overline{E}.$$

Il suffit de montrer que la première propriété implique la deuxième.

Soit $\{x_n\}$ une suite bornée ($|x_n| \leqslant 1$). Envisageons un sous-espace linéaire $E_1 \subset E$ fermé et séparable contenant la suite $\{x_n\}$. E_1 étant régulier en vertu de 3), la sphère $|x| \leqslant 1$ est faiblement compacte.

Théorème 3. *Si la sphère $|x| \leqslant 1$ de E est faiblement compacte, la sphère $|f| \leqslant 1$ de $\overline{E}$ l'est également.*

Démonstration. Considérons une suite bornée $|f_n| \leqslant 1$. Il existe une fonctionnelle $f_0(x)$ telle que l'on a:

$$\underline{\lim} f_n(x) \leqslant f_0(x) \leqslant \overline{\lim} f_n(x) \quad \text{dans} \quad E.$$

Formons un sous-espace linéaire fermé séparable $E_1 \subset \overline{E}$ contenant $\{f_n\}$ et f_0. Pour une fonctionnelle arbitraire $F_0 \subset \overline{E}$ on a $F_0(f) = f(x_0)$ pour chaque $f \subset E_1$, et, par conséquent:

$$\underline{\lim} F_0(f_n) = \underline{\lim} f_n(x_0) \leqslant f_0(x_0) \leqslant \overline{\lim} f_n(x_0) = \overline{\lim} F_0(f_n).$$

On a donc

$$\underline{\lim} F_0(f_n) \leqslant F_0(f_0) \leqslant \overline{\lim} F_0(f_n).$$

Ceci étant établi le théorème à démontrer résulte immédiatement du théorème précédent.

Il est aisé de démontrer maintenant le

Théorème 4. *Étant donnée la suite*

$$E, E^{(1)}, E^{(2)}, \ldots, E^{(n)}, \ldots \qquad (E^{(n)} = \overline{E^{(n-1)}};\ n = 1, 2, \ldots;\ E^{(0)} = E)$$

les deux cas suivants peuvent se présenter:

1) la sphère $|x| \leqslant 1$ de chaque $E^{(n)}$ ($n = 0, 1, \ldots$) est faiblement compacte;

2) la sphère $|x| \leqslant 1$ de chaque $E^{(n)}$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$) ne l'est pas.

Remarquons que la propriété de la sphère $|x| \leqslant 1$ d'être faiblement compacte implique les trois propriétés suivantes:

A) *Toute fonctionnelle linéaire $F(f)$ est faiblement continue.*

B) *Pour que le système d'équations $f_\nu(x) = c_\nu (\nu = 1, 2, \ldots)$ ait une solution y telle que $|y| \leqslant M$, il faut et il suffit que l'inégalité*

$$\left|\sum_1^n c_\nu \lambda_\nu\right| \leqslant M \left|\sum_1^n f_\nu \lambda_\nu\right|$$

se présente pour toute suite finie $\lambda_1 \ldots \lambda_n$ de nombres réels.

C) *Chaque sous-espace linéaire $\Gamma \subset \overline{E}$ fermé et séparable est régulièrement fermé.*

1) Il serait intéressant de savoir si l'une de ces propriétés (ou un groupe de ces propriétés) est équivalente à la propriété de la sphère unitaire d'être faiblement compacte.

2) Il paraît intéressant de résoudre la question si le réciproque du théorème 2 est vrai. La réponse est affirmative pour le cas où E est séparable, ce qu'a été trouvé pour la prémière fois par S. Banach [4]. On a donc la proposition:

L' espace séparable E est régulier si la sphère $|x| \leqslant 1$ est faiblement compacte.

S. Banach a démontré cette proposition par une méthode assez compliquée. Il est clair que cette proposition est une conséquence immédiate de 3°.

$$F(f) = \int_Q f(x)\, d\Phi(e),$$

où Q est la sphère $|x| \leqslant 1$ dans E.

Université d'État.
Odessa.

Manuscrit reçu
le 28. VIII. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] S. Banach, Théorie des opérations linéaires, Warszawa, [2] И. Гельфанд, Интегрирование абстрактных функций и аналитическое изображение линейных операторов (диссертация, 1935). [3] S. Banach, loc. cit., p. 72. [4] S. Banach, loc. cit., chap. XI, th. 13.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PHYSIQUE

MESURES QUANTITATIVES SUR LA DÉCROISSANCE DE LA PHOSPHORESCENCE DU Zn-PHOSPHORE À DES TEMPÉRATURES DIVERSES

Par V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ

(Présenté par S. I. Wawilow, de l'Académie, le 15. VII. 1937)

Dans un de nos travaux précédents nous avons étudié les premiers stades de la décroissance de la phosphorescence des cristaux détachés du ZnS-phosphore activés par le cuivre. Il a été démontré que la récombinaison des ions et des photoélectrons dans le phosphore suit le schème biomoléculaire.

Dans le présent travail nous nous sommes servis de la même installation expérimentale, à laquelle nous avons ajouté un petit poêle électrique pour chauffer les cristaux détachés du ZnS. Comme antérieurement, l'excitation instantanée a été effectuée à l'aide d'une décharge à étincelle. Les mesures se faisaient à des températures du cristal variant de + 25 jusqu'à+262°C. Les résultats des expériences sont représentés sur la figure. Le rayon du cristal était∼69 μ.

La figure montre que dans le domaine des températures de + 25 à∼+100°C la décroissance s'effectue d'après la formule empirique de Becquerel (²):

$$I = \frac{A}{(a+t)^{\alpha}}, \qquad (1)$$

où A, a et α sont des valeurs qui dépendent de la sorte du phosphore, de la température, etc. La dépendance exacte linéaire entre lg I et lg t, à l'exception des phases les plus initiales, montre que dans cet intervalle la décroissance de la luminescence peut être exprimée par une formule simple (³) [voir (1) à condition que $t \gg a$)]:

$$I = At^{-\alpha}. \qquad (2)$$

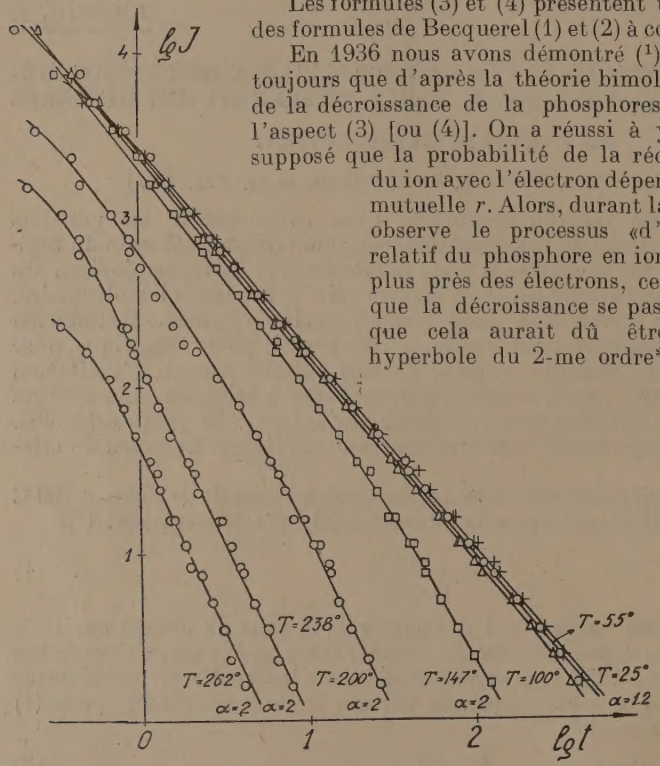
Malgré une variation considérable de température (de +25 jusqu'à ∼+100°C) α est constant et égal à 1.2. A T =147° la décroissance est accélérée et la formule hyperbolique (1) [ou (2)] n'est plus applicable à toute la courbe de la décroissance, car celle-ci a une certaine courbure dans sa partie centrale. Après cette courbure nous avons une droite à une inclinaison égale à 2, c'est-à-dire, la luminescence dans cette région s'effectue d'après la loi (2) à condition que α soit égal à 2. Nous obtenons les mêmes résultats à la température T =200°, mais la courbure se déplace dans les premiers stades de la décroissance. Si T =238 ou 262° on peut de nouveau appliquer la formule (2) (α=2) ou plutôt la formule (1), parce qu'on trouve tout au commencement de la courbe une petite courbure.

La simple théorie bimoléculaire ne peut expliquer les résultats obtenus, parce qu'il en suit que la courbe de la décroissance doit être une hyperbole du deuxième ordre:

$$I = I_0 (1 + pn_0 t)^{-2}, \quad I_0 = pn_0^2, \tag{3}$$

où n_0 est la concentration des ions positifs (ou des photoélectrons) au moment initial; p, la probabilité de la récombinaison d'un ion avec un électron. Pour des grandes valeurs de t $\left(t \gg \frac{1}{pn_0}\right)$ on obtient:

$$I = \frac{1}{pt^2}. \tag{4}$$



Les formules (3) et (4) présentent un cas particulier des formules de Becquerel (1) et (2) à condition que $\varkappa = 2$.

En 1936 nous avons démontré [1] que ce n'est pas toujours que d'après la théorie bimoléculaire la courbe de la décroissance de la phosphorescence doit avoir l'aspect (3) [ou (4)]. On a réussi à y parvenir ayant supposé que la probabilité de la récombinaison p (r) du ion avec l'électron dépend de leur distance mutuelle r. Alors, durant la luminescence on observe le processus «d'appauvrissement» relatif du phosphore en ions qui se trouvent plus près des électrons, ce qui est la cause que la décroissance se passe plus lentement que cela aurait dû être en cas d'une hyperbole du 2-me ordre*.

Les expériences avec l'excitation du phosphore à températures basses [4] montrent que les photoélectrons apparus au moment d'excitation se localisent dans le réseau cristallin de la substance de base. Pour que les électrons puissent être récombinés, ils ne doivent pas être localisés. Cela peut avoir lieu, par exemple, si le phosphore est assez chauffé. Les chocs thermiques enlèvent les électrons des endroits de leur localisation et leur communiquent une vélocité dans toutes les directions (diffusion des électrons). Les électrons libérés peuvent être récombinés avec des ions et localisés de nouveau. La dif-

* Jusqu'à présent cette conclusion n'a pas pu être complétée par un calcul quantitatif. La formule que nous avons donné dans la première remarque de notre travail [1] n'a pas été déduite strictement. Quant aux processus monomoléculaire le problème analogue a une solution tout à fait simple et précise.

fusion, comme il est facile de comprendre, agit en sens inverse au processus de l'appauvrissement. Si elle est assez forte elle peut complètement neutraliser l'effet de l'a p p a u v r i s s e m e n t, ou au début même de la décroissance, ou plus tard, quand la vitesse de la récombinaison a assez diminué. À partir du moment de l'apparition d'une telle neutralisation la décroissance doit suivre la loi (3) [ou (4)].

Ces déductions sont en bon accord avec les résultats obtenus (voir la figure). D'ailleurs on peut faire quelques calculs quantitatifs. Il suit de la figure que les courbes (ou les parties des courbes) de la décroissance ($T=147$, 200, 238 et 262°) qui sont soumises à la loi (4) passent à une certaine distance les unes des autres. Cela montre que la valeur p (ayant le sens de la probabilité moyenne de la récombinaison, parce que l'électron subit des déplacements importants durant la neutralisation) dépend de la température, c'est-à-dire, $p=p_T$. Il est naturel de supposer que la probabilité de la récombinaison p_T doit être tout d'abord proportionnelle au nombre des électrons jetés hors de leur état de localisation. Alors

$$p_T = p_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}, \tag{5}$$

où k est la constante de Boltzmann, ε, l'énergie de la localisation de l'électron. Il suit de l'équation (5) que

$$\lg p_{T_2} - \lg p_{T_1} = \frac{\varepsilon}{k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

La distance horizontale Δ_{12} entre deux courbes arbitraires de la décroissance (voir la figure), pour lesquelles $\alpha=2$, satisfait selon la formule (4) à la relation (pour $I_1=I_2$):

$$2.3\Delta_{12} = \lg t_1 - \lg t_2 = \frac{1}{2}(\lg p_{T_2} - \lg p_{T_1}).$$

Les deux dernières relations nous montrent que

$$\varepsilon = \frac{4 \cdot 6\, k\Delta_{12}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \tag{6}$$

Ci-dessous sont données les valeurs de ε calculées d'après la formule (6). On voit que la dépendance des températures du type (5) est réalisée d'une manière assez précise.

$T_1 = 420°$ abs.

Δ_{12}	T_2	εVe
0.67	473°	1.03
1.18	511°	1.11
1.43	535°	1.11

Moyenne $\varepsilon \sim 1.1$ Ve

Bünger et Flechsig [5] en étudiant la décroissance du phosphore à KCl activé par Tl ont trouvé que

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \tag{7}$$

où la valeur α a le même sens que la valeur p dans la formule (3) ou (4). La température du phosphore dans ces expériences subissait des variations très limitées, de +20 à +80°. Les auteurs supposaient que la dépendance de α de la température a aussi la forme const $\cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ et ont constaté que $\varepsilon \sim \frac{2}{3}$Ve.

Il en suit que l'énergie de la localisation de l'électron dans le ZnS-phosphore ne dépasse qu'une fois et demie celle du KCl-phosphore.

Ce résultat en dehors de toute une série de propriétés communes des phosphores de Lénard et des phosphores de Pohl* (la photoconductibilité, la destruction du réseau du cristal par l'activateur, etc.) montre que ces phosphores appartiennent évidemment au même type**.

Une pareille comparaison des valeurs p et α mais portant un caractère qualitatif a déjà été faite par nous antérieurement [8]. Nous avons utilisé les résultats des mesures de la décroissance faite par Kuppenheim [9] pour les phosphores à CaSBi α-n et par Bünger et Flechsig [5] pour les phosphores à KCl-Tl. Nous avons montré en même temps que la luminescence du phosphore du calcium se passe d'après le schéma bimoléculaire.

En 1935 apparut l'œuvre de Muto [10] vouée à la théorie de la luminescence des phosphores cristallins (de Lénard). L'auteur part du modèle d'un demiconducteur fait par Wilson.

Auprès de l'activateur la zone inférieure de conductibilité B remplie d'électrons est interrompue, mais dans cette zone on observe la formation des niveaux discrets locaux γ à une distance assez proche (au point de vue énergétique) de la zone supérieure libre de conductibilité C. Pendant l'excitation les électrons de la zone B se transportent dans la zone C d'où ils reviennent dans la zone B (fluorescence) ou se laissent transporter sur les niveaux γ. Les chocs thermiques transportent les électrons des niveaux γ dans la zone C, d'où ils passent avec un rayonnement dans la zone B (phosphorescence). Quoique l'auteur obtient une dépendance régulière entre le nombre des électrons pas localisés et la température, son schéma de phosphorescence n'est pas juste, parce que
d'après Muto:

a) les zones de rayonnement ne dépendent que de la substance de base,

b) le schéma de la décroissance est monomoléculaire;

tandis que d'après l'expérience:

a) les zones de rayonnement dépendent principalement de l'activateur [11],

b) le schéma de la décroissance est bimoléculaire.

Institut de physique P. N. Lebedev.
Académie des Sciences de l'URSS. Moscou.

Manuscrit reçu
le. 15. VII. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] V. Antonov-Romanovskij, C. R. Acad. Sci. URSS, II, № 3, 93 (1936). [2] E. Becquerel, C. R., **51**, 921 (1860); La lumière, **1**, 285 (1867). [3] W. Lewschin u. W. Antonow-Romanovskij, Sow. Phys., **5**, 796 (1934). [4] P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, Kap. IX, § 3 (1928). [5] W. Bünger u. W. Flechsig, ZS. f. Phys., **67**, 42 (1931). [6] W. Roos, Ann. d. Phys., **20**, 783 (1934). [7] H. Kennard, Phys. Rev., **4**, 278 (1934); S. Wawilow, Sow. Phys., **5**, 374 (1934). [8] В. Антонов-Романовский, Тр. Физ. ин-та АН, **1**, вып. 2, 37 (1937). [9] H. Kuppenheim, Ann. d. Phys., **70**, 81 (1923). [10] T. Muto, Sc. Pap. Inst. Phys.-Chem. Res. Tokyo, **28**, 171 (1935). [11] P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, Kap. IX, 4 (1928).

---

* Mais pas de tous les phosphores de Pohl. Par exemple la décroissance des phosphores obtenus par Roos [6] en réchauffant les cristaux NaCl et KCl en vapeurs de K ne présente qu'une accélération négligeable si la température varie de $-170°$ à $+160°$ C. La décroissance de ces phosphores suit la loi (7), vu que $\alpha = \alpha_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$.

** L'objection principale que l'on pourrait faire c'est que les courbes de la décroissance de ces phoshores appartiennent à des types différents. Le phosphore à ZnS-Cu a une courbe du type (3) et le phosphore à KCl-Tl—celle du type (8), c'est-à-dire, du type exponentiel, ce qui est caractéristique pour les réactions monomoléculaires. Mais la loi de la diminution d'intensité peut suivre la loi exponentielle aussi en cas du schéma bimoléculaire de la décroissance si dans la substance de base, outre les photoélectrons, on observe des électrons libres en quantité importante.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PHYSIQUE

ÉTUDE DE LA FLUORESCENCE DANS UNE COUCHE À ÉPAISSEUR COMPARABLE À LA LONGUEUR D'ONDE

Par F. S. BARYŠANSKAJA

(Présenté p r L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 11. VIII. 1937)

La pénétration de la lumière dans le second milieu lors de la réfraction totale, se laisse le plus directement constater à l'aide de la méthode employée par L. I. Mandelstam (1) et Selenyi (2), qui dans leurs expériences prenaient pour second milieu une solution d'une matière fluorescente. L'intensité de la lumière émise par une solution aqueuse de fluorescéine est suffisante, bien que l'épaisseur de la couche fluorescente soit minime, n'étant qu'une fraction de la longueur d'onde.

La possibilité qui se présente par ce moyen d'étudier la fluorescence dans des couches si minces est d'un intérêt considérable, car dans ces conditions il est superflu d'introduire des corrections, tenant compte de l'absorption de la lumière tant primaire que secondaire; ces corrections sont d'autant plus désagréables, que la concentration de la matière fluorescente est plus grande.

Nous avons appliqué cette méthode d'excitation de la fluorescence dans des couches très minces à l'étude du phénomène de l'extinction de concentration; dans ce cas il est désirable d'étudier l'effet dans un diapason de concentrations le plus étendu possible et là, par conséquence, cette méthode présente des avantages particuliers.

Les mesures de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration dans la couche fluorescente étaient effectuées de la façon suivante.

On versait la solution de fluorescéine dans une cuvette plate ouverte et on plaçait au-dessus un prisme de verre de forme spéciale, bien poli. La lumière provenant d'une lampe pointolite était concentrée par une forte lentille sur la surface, qui séparait le verre de la fluorescéine; la tache brillante de fluorescence était projétée à travers la surface frontale tranchée du prisme sur la fente d'un spectrophotomètre König-Martens, dont l'axe était placé dans le plan normal au plan d'incidence. On pouvait tourner légèrement la cuvette avec le prisme autour d'un axe horizontal, ce qui permettait de régler commodément l'angle d'incidence. L'angle de divergence des rayons incidents près de la caustique étant négligeable, on pouvait réaliser sans peine les conditions nécessaires pour la réfraction totale (elles étaient remplies pour notre prisme à un angle de $\approx 75°$, ce qui correspond à une profondeur de la couche éclairée $\approx 2 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ cm). La deuxième fente du spectrophotomètre était éclairée à l'aide d'un miroir par la lumière de la même source et par suite le rapport de l'intensité de la lumière incidente sur la surface de séparation

et de la lumière de comparaison restait constant pendant toute la série de mesures à diverses concentrations. Par conséquent, les indications du spectrophotomètre étaient proportionnelles au rapport $\frac{I_f}{I}$, I_f étant l'intensité de la fluorescence, I—celle de la lumière excitante.

Pour comparer directement les valeurs mesurées par cette méthode à concentrations diverses, il faut être sûr que le champ lumineux où se trouve la matière fluorescente reste constant, lorsque l'on passe d'une concentration à l'autre. Deux causes d'infraction à cette condition pourraient exister:

1. Une variation de l'indice de réfraction de la solution, dont dépend, comme l'on sait, la distribution de l'amplitude du champ lumineux dans le second milieu.

2. La présence d'une absorption sensible dans les solutions de forte concentration, malgré l'épaisseur minime de la couche absorbante, ce qui causerait pareillement une variation de l'amplitude dans le champ lumineux.

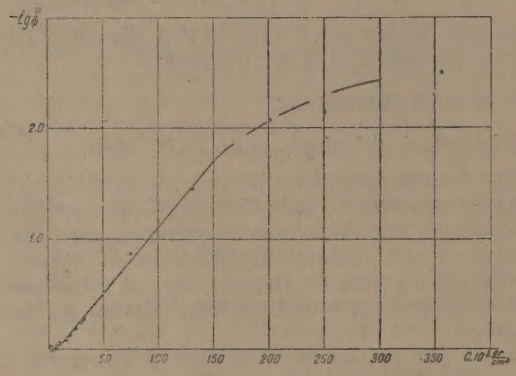


Fig. 1.

Les indices de réfraction des solutions aqueuses de fluorescéine à fortes concentrations ont été mesurées dans tout le diapason de longueurs d'onde par Söderborg (3). Nous avons de même effectué une série de mesures de nos solutions à l'aide d'un cristal-réfractomètre. Tenant compte de la part que prennent diverses longueurs d'onde dans l'excitation de la fluorescence, on peut conclure à l'aide de ces données que la variation de la profondeur de la pénétration de la lumière dans le second milieu n'excède pas 5—10%, lorsque la concentration varie de $2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

Pour mesurer l'absorption de la lumière, on dirigeait le faisceau lumineux réfracté totalement sur un spectrophotomètre. Pratiquement il n'y avait pas d'absorption pour les concentrations mentionnées. Par exemple, l'absorption n'excédait pas 3—5% lorsque la concentration était de $1.6 \cdot 10^{-2}$ g/cm³.

On peut donc considérer comme établi que dans les limites d'erreur de mesures, le champ lumineux dans le second milieu ne dépend pas de la concentration de la matière fluorescente. Par conséquent, le rapport de l'intensité de la fluorescence I_f à celle de la lumière excitante I, mesuré par le spectrophotomètre, doit être proportionnel à la concentration de la matière fluorescente c. Dans le cas où l'extinction de concentration a lieu, un facteur Φ qui est pareillement une fonction de la concentration, apparaît dans l'expression de l'intensité. Par suite, $I_f = I \cdot \Phi \cdot c$. Les observations ont montré que pour les concentrations faibles la valeur de Φ reste constante et ne commence à diminuer régulièrement que lorsque la concentration c croît au delà d'une certaine valeur c_0. Désignant cette valeur limite de Φ par Φ_0, on peut écrire:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-k(c-c_0)}. \qquad (1)$$

Les tableaux 1 et 2 mettent en évidence les résultats des mesures de $\log \frac{\Phi}{\Phi_0}$ en fonction de c, et l'on voit dans les figures 1 et 2 que l'expression (1) est vérifiée et permet de trouver les valeurs de c_0 et k.

Tableau 1

Solution aqueuse de fluorescéine

$C \cdot 10^4 \frac{g}{cm^3}$	$-\lg \frac{\Phi}{\Phi_0}$	$C \cdot 10^4 \frac{g}{cm^3}$	$-\lg \frac{\Phi}{\Phi_0}$
500	2.80	10	0.04
375	2.52	8	0.02
250	2.16	6	0.00
200	2.08	4	0.01
150	1.70	2	0.02
125	1.45		
100	1.16		
75	0.88		
62.5	0.68		
50	0.50		
31.8	0.26		
30	0.22		
25	0.17		
20	0.11		
15.9	0.08		
15	0.07		

Tableau 2

Solution de fluorescéine dans l'alcool méthylique

$C \cdot 10^4 \frac{g}{cm^3}$	$-\lg \frac{\Phi}{\Phi_0}$
250	0.67
200	0.56
150	0.38
125	0.31
115	0.30
100	0.25
50	0.07
40	0.05

Pour une solution aqueuse de fluorescéine l'on a: $c_0 = 10 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, $k = 300$. Pour une solution dans l'alcool méthylique $c_0 = 35 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, $k = 70$.

On déduit de la formule (1) que l'intensité maximum de la fluorescence (proportionnelle à Φc) doit être atteinte lorsque la concentration $c_m = \frac{1}{k}$. La valeur de k trouvée de cette façon est égale à 290—320 pour l'eau et à 60—80 pour l'alcool méthylique, où la position du maximum n'est pas si nette.

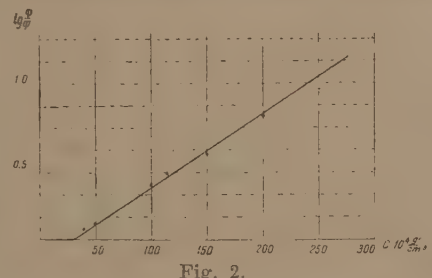


Fig. 2.

Les courbes montrent que l'expression (1) est vérifée jusqu'à des valeurs considérables de la concentration. Pour des grandes valeurs de c on observe les écarts, mais pour ces valeurs l'absorption commence à être sensible et les valeurs observées doivent être inférieures aux valeurs véritables. La variation de l'indice de réfraction, qui a lieu lorsque la concentration est grande, peut agir dans le même sens. Par conséquent, les écarts à concentrations considérables peuvent être expliqués au moins qualitativement par les effets mentionnés.

L'aspect général des courbes obtenues, ainsi que la valeur de la concentration c_0, où l'effet d'extinction entre en jeu, sont en accord satisfaisant avec les valeurs correspondantes, trouvées par Wawilow (4). Le fait que dans nos expériences le phénomène a lieu dans le voisinage immédiat de la surface

du verre n'influe donc pas de façon sensible ni sur la distribution de la concentration de la matière fluorescente, ni sur le phénomène même d'extinction. Quant à la valeur de k, elle est inférieure dans nos expériences à la valeur trouvée par Wawilow et Perrin (4). Cette divergence peut être expliquée de la façon suivante.

Le phénomène d'extinction de concentration est considéré comme un phénomène dû à l'apparition de groupes complexes de molécules fluorescentes, où l'énergie d'extinction est transformée en énergie cinétique [voir par exemple Douschinsky (5)]. Ces groupes complexes peuvent néanmoins être capables d'absorber la lumière, bien qu'ils ne prennent point part à la radiation. Dans les méthodes ordinaires de mesure, le rendement observé de la fluorescence est déterminé comme le rapport de l'intensité de la fluorescence à la quantité totale de la lumière absorbée, c'est-à-dire, de la lumière absorbée tant par les molécules actives que par les groupes complexes «inactifs». Mais le rendement véritable doit être évalué par rapport à la partie de la lumière absorbée qui incombe aux molécules actives. Il est facile de démontrer que si l'on tient compte de cette circonstance, l'aspect de la courbe d'extinction reste exponentiel, mais la constante k doit être moindre. Dans notre méthode, où il n'est pas besoin de tenir compte de l'absorption, l'expérience donne directement la vraie valeur de k.

Le travail a été effectué dans le laboratoire dirigé par le prof. L. I. Mandelstam, membre de l'Académie, et par le prof. G. S. Landsberg, auxquels je tiens à exprimer mes remerciements.

Laboratoire d'Optique.
Institut de Physique
de l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu
le 11. VIII. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] L. Mandelstam, Phys. ZS., XV, 220 (1914). [2] Selenyi, C. R. (1913). [3] Söderborg, Ann. d. Phys., **41** (1913). [4] S. Wawilow, ZS. f. Phys., 31 (1925); Perrin, Thèses; Bouchard, J. d. ch. phys. (1936). [5] Douschinsky, C. R. Acad. Sci. URSS, XIV, 2 (1937).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PHYSICAL CHEMISTRY

COLLOIDAL FORMATIONS AND ELECTROPHORETIC PHENOMENA ON METALS

By L. I. BELJAJEV

(Communicated by A. Kistiakovskij, Member of the Academy, 10.VII.1937)

The recent development of Academician V. A. Kistiakovskij's film theory has brought to the fore the problem of the electric and, more particularly, of the electrokinetic properties of the metal surface and of the film coating it ([1–3]). Statements as to the colloidal nature of the film were made by Academician V. A. Kistiakovskij in 1926. Similar views as to the nature of the film are held by N. A. Izgaryšev ([5]). Up to the present, however, there is no method of direct investigation of either the colloidal or any other physico-chemical properties of the film with which the metal becomes naturally coated. Therefore, the suggestion of covering metal surfaces with an artificial film-like coating of an undoubtedly colloidal initial substance, such as a sol, is a timely one. These film-like formations, which may be regarded as approximate models of the film, bring us within reach of the solution of the problems involved in the theory. The method of artificial colloidal coatings on metals renders possible the investigation of a number of problems connected with the film theory, and more especially of such fundamental ones as the fine structure of the metal surface and its properties, which is of the utmost importance for the theory of corrosion.

The modern theory of corrosion, while taking into account the electrochemical factor, cannot afford to ignore the electrokinetic properties of the metal surface ([2, 3, 6, 7]) and, more particularly, of the film coating it, since the latter, as stated ([4, 5]), is a colloidal system, although a very peculiar one owing to its «two-dimensional» nature. As regards the possibility of electrophoretic motion of films and coatings (e. g. under the action of an externally applied electric field), the latter may be subdivided into three main types.

1. Films organically bound up with the metal and adhering firmly to the latter. Such are, in the first place, natural oxide films, films of passivated metals, etc. (under conditions precluding a rupture of the film). These films may be termed «kinetically inactive».

2. Films that have partly lost their firm cohesion with the metal (e. g. in the initial stages of corrosion in changes of stresses in the surface layers of the metal, under conditions where a rupture of the film is not impossible, ect). These films may be termed «kinetically sensitized».

3. Films having entirely (or almost entirely) lost their firm cohesion with the metal. Such are mainly products of corrosion, the products of the degradation of the film due to corrosion; coatings that have become detached

from the metal owing to some physical, chemical, or physico-chemical factors; also films having a strong enough connection not only with the metal, but also with the surrounding phases (e. g. adsorption layers on the metal in solutions of surface active substances), etc. These may be termed «kinetically active».

The capacity for electrophoresis and phoresis, in general ([8]), would naturally be expected to belong, mainly, if not exclusively, to films 2. and 3.

Still, the specificity of the behaviour of the metal surface or of the film in their interaction with the circum-ambient medium is not exhausted by their electrochemical and electrokinetic properties. It is the adsorption potential which is also responsible for a number of peculiarities in the behaviour of the metal surface, particularly those due to the progress of its decomposition. Such are: the coating of metal surfaces with colloidal formations from hydrosols (colloido-chemical metal coating), as described below, also the electrophoresis and other phoresis of thin layers at the surface of metals.

This paper presents some results of an investigation of a highly complex problem recently started.

Colloidal Formations at the Interface Metal—Hydrosol

Upon immersion into a solution of colloidal gold, the surface of a number of metals (Cu, Fe, Al) becomes coated with the dark-violet film of disperse gold. At the same time the concentration of the disperse phase decreases, while the colouring of the sol alters (sometimes down to entire disappearance). This process is thus associated with phenomena of coagulation and sorption. With an increase of temperature its velocity increases. In stabler and highly disperse sols it proceeds more slowly: the presence of coagulants (either electrolytes or non-electrolytes) accelerates the process. On smooth surfaces it is slower than on matted ones.

The film coatings of metals obtained in this manner are not durable, but it is not impossible to ensure their permanence and stability in the presence of third components as well as an appropriate selection of the optimal properties of the sol, its concentration, disperseness, degree of lyophility, etc.

Some metals become coated more readily than others; thus, while copper or iron take but a comparatively short time (a few hours) to sorb on its surface the colloidal film of gold, aluminium needs several days to become coated with it.

We also endeavoured to coat the metal with a ready-made film obtained by the pseudo-extraction method ([8]), and, with this end in view, placed the metal in the gold film at the boundary water-isoamyl alcohol and water-mercury; no sorption, however, was observed under these conditions.

The coating of metals with colloid film may be caused to occur not only from gold sols, but also from sols of iron hydroxide, Prussian blue, ferrocyanide of copper, etc.

The nature of the colloidal coating depends both on the kind of sol and on the nature of the metal surface, as well as on the external conditions. Gold sols form fairly compact films on copper, while the sols of cyanides (e. g. of Prussian blue) are usually deposited on iron as loose, friable precipitates.

The latter are very interesting as they show some kind of structure that enables us to judge of the texture of the metal surface and, more particularly, of the presence of active micro-areas on it. In this respect, the study of the colloidal coating of metals may be used as a method of investigation of the structure of metal surfaces, on a par with metallographic methods. The mechanism of corrosion may be also studied by this «colloid-sorption» method, the more so as both processes (corrosion and colloid-sorption) show a striking analogy in the manner of distribution of

their products. The «pittings» of corrosion have an analogy in the punctiform and thread-like formations observed when the disperse phase of Prussian blue sols is sorbed by copper or aluminium. That the analogy is inevitable is also clear from the fact that in the process of their formation the products of corrosion undoubtedly pass through the colloidal diispersion stage.

It may also be mentioned that metals can be coated with films of the colloidal type from true solutions which are used as initial materials for the synthesis of sols; e. g., if an aluminium plate is immersed in a 0.01% solution of $AuHCl_4$, its surface is covered with a layer of disperse gold, the colourless solution becoming rose-coloured. This shows that what takes place is the reduction of $AuHCl_4$, the formation of colloidal gold due to condensation, its partial coagulation and the sorption of the coagulate. No description of other methods is given here.

Electrophoretic Phenomena at the Interface Metal—Liquid

As a rule, the films and coatings formed on solid metal surfaces adhere firmly to the latter (owing to sorption forces, to crystal lattice forces). It is therefore difficult to foresee whether these more or less firmly fixed films may be caused to move by electrokinetic methods more especially by electrophoresis. This does not preclude, however, the possibility of the electrokinetic investigation of metal surfaces since, as stated above, there are films that are not firmly fixed; besides indirect colloido-electrochemical methods may be used in the investigation.

We made experiments on the electrophoresis of colloidal gold films on copper and iron surfaces. No motion of the constituent elements of the film could be detected with a microscope (ultra-microscopic observations may possibly be needed). We observed, however, an electrokinetic effect of a different kind, viz., the motion of a thin layer of water along the surface of the metal (especially of a film-coated metal). The layers of water lying on the surface of a copper plate and adjoining the electrodes dried up after a time, the boundary of drying moving towards the centre of the plate.

In some cases, the switching on of the current caused the heat colours to appear on the copper plates, these colours spreading in a fairly uniform manner between the electrodes; this process is undoubtedly connected not only with electrolysis, but also with the electrophoresis of thin layers at the surface of the metal.

In the supposition that the smoothness of the metal surface would contribute to the electrophoretic effect taking place thereon, we made some experiments on electrophoresis on amalgamated copper plates immersed in water between the electrodes. In the same way as this was observed on mercury, the switching on of the current caused brown layers and gas bubbles to appear on the surface of a copper plate, which spread towards the anode at a speed of the order of 10^{-2} cm/sec., the rate of propagation being greater near the cathode and diminishing towards the anode.

The electrophoretic transfer of a layer of water on a copper plate was observed by us in the following manner: a copper foil plate was left for 12 hours at the interface water—isoamyl alcohol (in the presence of gold film). Part of its surface was adhering to the surface of the non-aqueous phase so that between it and the interface liquid—liquid an angle («wedge») of water was formed. Upon switching on the current (380 V, 4 mA, platinum electrodes) this water «wedge» began unmistakably to move towards the cathode, first at a velocity of the order of 10^{-2} cm sec., and subsequently, at a lower speed (down to 10^{-3} cm/sec. and less). It is an interesting fact

that, upon changing the pole connections, a similar layer («wedge») of water between the plate and the isoamyl alcohol was formed at the opposite end of the plate (where the non-aqueous phase was found to adhere firmly to it), this «wedge» again was moving towards the cathode (according to the charge of the water). At the same time, a brown film was formed on the surface of the copper and moved in a direction opposite to that of the motion of the water.

We also studied the motion of films in an electric field at the interface mercury—water. In the presence of traces of the electrolytes, the passing of the current caused the surface of the mercury to become covered with a fine pale layer (of a basic salt of mercury); subsequently, that laminar film grew thicker, its colour changing at the same time (from yellow to brown and black). This justifies the conclusion that a multifoliated laminar film was formed ([8]).

In the electric field, that film became detached from the cathode, its layers moving towards the anode, where it was dissolved. The velocity of motion was as high as 10^{-1} cm/sec. and more.

Colloidal gold films behaved in exactly the same manner on the surface of mercury. More than that, various minute foreign bodies (fibres of cellulose, bits of chalk or coal) moved in the electric field on the surface of the mercury in exactly the same manner. This would suggest that electro-capillary forces take part in this phenomenon and that it is the surface layer of the mercury itself that moves rather than the films of other substances coating it.

The respective positions of the electrodes (both in water and in mercury) also affect the direction of motion of the film. Thus, if the platinum cathode is connected directly with the mercury, the film begins to move towards the cathode. We also observed the motion of the water layer on the surface of the mercury towards the anode; this proves that the layer in question was connected with the surface of the mercury (since the water itself was positively charged).

Conclusions

1. The expe-rimental study of films and coatings artificially obtained on the surface of metals, is a new method of indirect investigation of the film and of the metal surface as a whole.

2. The disperse phase of the sols of gold, Prussian blue, etc., is coagulating and sorbed by metal surfaces, to form a microscopic film (coating) thereon.

3. These coatings have some kind of structure corresponding to that of the metal surface; therefore a method of colloidal coatings (and deposits) on metal surface may be worked out and applied in the study of metal surfaces and their structure.

4. At the boundary liquid—mercury the films in a constant field move towards the anode (this being supposed to be due to the motion of the surface of the mercury itself).

5. An investigation has been begun of electrokinetic phenomena at the solid—liquid interface; water layers and surface formations at the metal—liquid interface have been found to propagate and shift their position in an electric field.

Colloido-Electrochemical Institute.
Academie of Sciences of the
USSR. Moscow.

Received
10. VII. 1937.

REFERENCES

[1] В. А. Кистяковский, Успехи химии, вып. 2, 237—249 (1932). [2] В. А. Кистяковский, Коррозия железа при контакте с границей двух фаз (1932). [3] L. I. Beljajev, C. R. Acad. Sci. URSS, XV, № 5 (1937). [4] В. А. Кистяковский, Сообщ. о научно-технических работах в Республике, вып. XXIV, 193—217 (1928). [5] Н. А. Изгарышев, ibid., 217. [6] М. К. Тихонов, Тр. I Конференции по коррозии металлов при АН СССР (1935). [7] Evans a. Hoar, Trans. Faraday Soc., № 156 (1934). [8] L. I. Beljajev, C. R. Acad. Sci. URSS, XV, № 3 (1937).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PHYSICAL CHEMISTRY

THE ELECTROCHEMICAL METHOD OF THE STUDY OF MECHANICAL DEFORMATION OF METALS

By L. V. NIKITIN

(Communicated by V. A. Kistiakovskij, Member of the Academy, 3. VIII. 1937)

Mechanical deformation of metals which produces a number of changes in their condition must, undoubtedly, affect the electrode potentials (e. p.).

There exist a number of data pointing to the increase of the electrode potential of a metal deformed in cold condition. In the first place are to be mentioned the works of Spring (1), Tamann (2) (polishing of the surface of the metal). Richards and Behr (3) attempted at following up the change of the electrode potential during mechanical deformation of the metal. The authors, however, failed to discover any regularities in the change of the electrode potential with deformation and regarded their conclusions on the nature of the phenomenon as extremely hypothetical.

In 1935 the author of this paper in collaboration with Eng. Sočevanov published a paper (4) in which it was established that at the speed of tests on Amsler press the curves of the electrode potential dependence upon load go parallel with the extensometric curves. Very significant results were obtained from the study of the electrode potentials during the «rest» of the metal after removal of the load. The electrode potential which during deformation had more negative values approached its initial values (prior to deformation) during the «rest» of the metal. The above work was regarded by the authors as a preliminary one, providing no sufficient grounds for inferences on the nature of the phenomena.

In discussing this work in 1935, Acad. V. Kistiakovskij made an assumption of the possible influence of temperature on the electrode potentials of the metal undergoing deformation and of the possibility of determination of the temperature coefficient of the electrode potentials. These ideas, with the progress of the work, proved to be of great significance.

Copper and iron with negative temperature coefficients of the electrode potentials and silver with a positive temperature coefficient were used as test samples for the further study of the phenomenon. The greatest number of experiments fall upon copper which has fairly steady electrode potentials and is at the same time easily obtainable.

The tests were performed in such a way that the deformed metal represented one electrode of the circuit, a small piece of the same metal of which the test specimen was made serving as an auxiliary electrode. The setting up of the experiments is described in the above mentioned work. (The application of oil on the surface of an electrolyte, as the experiments have shown, is not essential).

The copper samples were tested in a solution $n/_{10}$ $CuSO_4$, the silver samples—in a solution of $n/_{10}$ $AgNO_3$, the iron samples—in $n/_{10}$ $FeSO_4$. The number of the tests performed is as follows: with the samples of copper—20, with the samples of silver—5, and with the samples of iron—7. In more detail the setting-up of the experiments is described in a paper which will shortly go to press. Of the copper samples those were regarded as satisfactory which during two hours showed deviations of not more than 0. 4 mV, and during 20 minutes before the test—not more than 0.04 mV. The silver electrode had to meet the same requirements.

The accuracy of the experiments (which were of comparatively short duration) in testing the iron samples can be estimated in 1 mV.

The experiments with the copper electrodes were performed as follows: the samples were 25 cm long; the length of cylindrical turning 12 mm; diameter 8 mm.

It was found that the appearance of the curves showing the dependence of the electrode potentials on elongation or on time, is greatly affected by the speed of the tests.

In all tests of the copper samples their electrode potential became more negative. The copper samples were tested in the following manner (the tests were performed by means of Gagarin press):

1. By continuous tension until rupture.
2. By keeping the sample under the load for a long time (up to 3 hours).
3. By successive loading and removing the load until rupture.

It was found that marked deviations from the initial electrode potential take place near the proportional limit. It is noteworthy that the more the metal is riveted the earlier (before the proportional limit) these deviations are observed and the better marked they are. This is illustrated by the data in Table 1, for strongly riveted copper. In soft copper the changes in the electrode potentials are much smaller, e. g., in a sample the elongation of which was 1. 16 cm, the maximum change in the electrode potential was equal to 0.62 mV.

Table 1

The Results of Tests of the Copper Sample No. 8

Observations Nos	Time (min.) t	P	Elongation in mm $l-l_0$	ΔV_1 mV	ΔV_2 mV	Remarks
1	4	31.5	0.11	—	—	The test electrode was at the beginning of the experiment more negative than the auxiliary one by 0.02 mV (—0.02 mV). This initial difference in e. p. is designated by ΔV_0
2	—	30.0	0.18	—5.00	—5.80	
3	5	28.0	0.23	—0.80	—5.80	
4	6	27.0	0.26	—0.60	—6.40	
5	—	25.0	0.30	—0.40	—6.80	
6	7	24.0	0.32	—0.20	—7.00	
7	8	Rupture		—1.00	—8.00	
8	9			+1.00	—7.00	
9	12			+1.00	—6.00	
10	20			+1.00	—5.00	
11	29			+1.29	—3.80	

Note

ΔV_1 designates the change of electrode potential for the interval of time between two observations,

ΔV_2 designates the total change of the electrode potential from the beginning of the experiment,

t time (in minutes) from the beginning of the experiment, P, tensile stress in kg/mm²

Table 2

The Results of Tests by Successive Loadings and Unloadings of the Copper Sample No 16. $E_0 = +2.6$ mV

Sample No 21, Soft electrolytic copper

Observations Nos	Time (min.) t	Load in kg/mm² P	Elongation in mm $l - l_0$	ΔV_1* mV	ΔV_2* mV	ΔV_3* mV	Cycles
1	—	5.0	0.04	−0.16	−0.16	−0.16	I
8	8	18.2	0.36	−0.20	−2.16	−2.16	
9	—	19.0	0.41	−0.10	−2.26	−2.26	
12	12	0	—	+0.20	−1.36	−1.36	
18	—	18.2	0.42	−1.10	−1.10	−1.86	II
21	37	21.6	0.60	−0.24	−2.04	−2.80	
25	57	0	—	+0.38	−0.5	−1.26	
28	—	23.0	0.73	−0.50	−1.54	−2.80	III
29	67	0	—	+1.10	−0.44	−1.70	
30	70	23.6	0.79	−1 10	−1.10	−2.80	IV
31	76	0	—	+0.90	−0.20	−1.90	
32	78	23.6	0.82	−0.90	−0.90	−2.80	V
33	83	0	—	+0.90	0.00	−1.90	
34	88	23.6	0 74	−0.90	−0.90	−2.80	VI
35	—	23.6	0.93	−1.20	−2.10	−4.00	
36	93	0	—	+1.70	−0.40	−2.30	
37	97	23.6	1.00	−1.7	−1.7	−4.00	VII
40	116	0	—	+0.40	+0.24	−2.06	
41	119	14	—	+0.16	+0.46	−1.90	VIII
42	—	23.2	1.05	−2.10	−1.94	−4.00	
45	142	0	—	+0.06	+0.10	−2.10	
	In 42 hours						
46	0	0	—	0.00	—	−2.10	IX
48	7	22.4	1.10	−2.40	−2.60	−4.70	
51	20	0	—	+0.10	−0.90	−3.00	
53	23	21	1.10	−2.80	−3.00	−6.10	
56	—	16	1.27	−0.40	−4.40	−7.50	
57	—	0	1.27	−1.60	−6.00	−9.10	
58	29	0	—	+0.60	−5.40	−8.50	
59	66	0	—	+1.00**	−4.40	−7.60	

At the moment of rupture an abrupt increase of the potential (negative) is usually observed.

After rupture there is observed a decrease of the electrode potential which is at first going on rapidly and then becomes slow. However, within 10 hours the electrode potential does not reach its initial value and remains more negative. If the metal is deformed by some load and is left under it (practically the load, especially when its value is great, is somewhat decreased because

* ΔV_1 is the same symbol as in Table 1; ΔV_2, total change in electrode potential only for a given cycle; ΔV_3, total change in electrode potential from the beginning of the experiment.

** The scope of the paper does not allow to tabulate all the observations made.

of the change of the linear dimensions of the sample), the electrode potential, after the linear dimensions of the sample have ceased to show an appreciable change, begins to change in the reverse direction, at first rapidly and then more slowly. No marked difference, within the limits of accuracy of the observations, was noted in the speed at which the electrode potentials of the samples remaining under the load and those of the unloaded samples were returning to their initial values.

Exceedingly interesting data were obtained from experiments with successive cycles of loadings and unloadings. The results of these experiments show that the softer the metal, the more work it is necessary to perform in order to obtain the required change in the electrode potentials, e. g., in one of the tests, in order to obtain an increment (negative) of 2.8 mV of the electrode potential, it was necessary to make elongations: for the II cycle, 0.18 cm; for the III cycle, 0.09 cm; for the IV cycle, 0.06 cm, and for the V cycle, 0.03 cm. In subsequent cycles, after unloading, the positive increments of the electrode potentials for a given interval of time tend to decrease. The above is illustrated by the data in Table 2 on one of the four samples subjected to the tests.

The silver samples during deformation became more positive in all the tests. In silver strips. 5 cm $\times$ 0.61 cm $\times$ 0.13 cm, fastened during the test in a special way on Gagarin press the maximum change of the electrode potential was up to +20 mV.

In the iron samples (hardened to a very high degree) the deviations reached —40 mV.

In this brief communication the author is unable to describe in detail the experiment itself as well as a number of important observations. It is only to be mentioned that the iron samples showed some interesting peculiarities:

1. In the solution $n/_{10}$ $ZnSO_4$ the electrode potential became more positive during deformation (observations for two samples). After cathode polarization the changes of the electrode potentials proceed normally, i. e. they become more negative during deformation.

2. In some of the samples (altogether three samples) the electrode potential after reaching a certain negative value during deformation was rapidly falling off to a value approaching the initial one (a kind of passivity of the electrode).

In subsequent cycles which follow one after another with intervals of 40 minutes the passivity phenomenon sets in at a lower degree of deformation.

No exact conditions of the reproducibility of these phenomena could be established.

Received
13. IX. 1937.

REFERENCES

[1] Bull. de l'Acad. de Belgique, 1074 (1903). [2] ZS. f. anorg. u. allg. Ch., **173**, 156 (1928). [3] S. phys. Ch., **58**, 308 (1908). [4] Металлург, № 1 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

CHEMIE

ZUR OXYDATION DES ANTHRAZENS UND METHYLANTHRAZENS MITTELS CHROMSÄURE UND VERDÜNNTER SALPETERSÄURE

Von M. A. ILJINSKIJ, Ehrenmitglied der Akademie, und E. S. POKROVSKAJA

1. Oxydation durch Chromsäure

Die Bestimmung des Anthrazengehalts in unbearbeiteten Anthrazenen nach Luck ist trotz des 63-jährigen Alters und der zahlreichen beschriebenen Modifikationen dieser Methode keine endgültige. Bei wiederholten Analysen der gleichen Ausgangsprodukte erhält man sogar im Falle sehr reiner Anthrazene Resultate, die um einige Zehntel Prozent von einander abweichen*. Die Genauigkeit der Bestimmung wird noch geringer, wenn dem zur Analyse benutzten Anthrazen β-Methylanthrazen beigemischt ist.

Zur Aufklärung dieser verwickelten Verhältnisse stellten wir eine Reihe von Versuchen mit reinem Anthrazen und Methylanthrazen, mit Beimischungen dieser Kohlenwasserstoffe, wie auch mit Anthrachinon und Methylanthrachinon an. Die erzielten Resultate weisen darauf hin, dass im Falle der Chromsäure als Oxydationsmittel den Haupteinfluss auf den Genauigkeitsgrad der Anthrazenbestimmung—bei Methylanthrazengehalt im Produkt—die Konzentrationsänderungen der als Lösungsmittel verwendeten Essigsäure ausüben.

Experimenteller Teil

1. Versuch. 1.005 g Methylanthrazen wurden nach Luck in Eisessigsäure (45 ml) von 10 g Chromanhydrid, die in 10 ml Wasser verdünnt wurden, oxydiert. Erhalten wurden 0.624 g Anthrachinonkarbonsäure (47% der Theorie).

2. Versuch. 1.000 g Methylantrachinon bei den Bedingungen des 1. Versuchs ergab 0.720 g Karbonsäure (60% der Theorie).

3. Versuch. 0.500 g Anthrazen plus 0.500 g β-Methylanthrazen wurden nach Luck mit 15 g Chromanhydrid oxydiert. Erhalten wurden 0.401 g Karbonsäure (61% der Theorie). Der Anthrachinonteil gab nach wiederholter Lösung in alkalischem Hydrosulfit nach Sielisch 0.618 g (die Theorie ergibt für das benutzte Anthrazen 0.684 g).

Das erhaltene Anthrachinon war durch Methylanthrachinon verunreinigt, wobei 0.1 g Methylanthrazen (20%) zerstört wurden.

---

* An diesem Stadium der Arbeit nahm N. G. Mendlina teil, die damals noch Studentin der Chemie der I. Moskauer Staatsuniversität war.

4. Versuch. Oxydation des Anthrazen- Methylanthrazen-Gemisches bei den Bedingungen des 3. Versuchs, nur mit weniger Chromsäure.

0.506 g Anthrazen plus 0.500 g Methylanthrazen, 10 g Chromanhydrid. Erhalten wurden: 0.269 g Karbonsäure (40% der Theorie) und 0.79 g Anthrachinon-Methylanthrachinon-Gemisch (0.2 g mehr als nach der Theorie für das benutzte Anthrazen). Auch in diesem Falle haben wir grosse Verluste an Methylanthrazen und eine Zerstörung des Anthrazenkerns.

Die folgenden Versuche dienten zur Aufklärung der Beziehung des reinen Anthrazens und Methylanthrazens zur Oxydation in Eisessig bei noch geringeren Mengen von Chromanhydrid.

5. Versuch. 0.500 g Anthrazen wurden nach Luck mit 2.5 g Chromanhydrid oxydiert. Das erhaltene Anthrachinon wurde nach Sielisch gereinigt. Erhalten wurden 0.563 g Anthrachinon, 96.5% der Theorie (nicht zu Ende oxydiert).

6. Versuch. Oxydation des Methylanthrazens bei den Bedingungen des 5. Versuches.

0.500 g Methylanthrazen, 2.5 g Äthylanhydrid. Erhalten wurden 0.341 g (52% der Theorie) Karbonsäure.

7. Versuch. Oxydation des Methylanthrachinons bei den Bedingungen des 5. Versuchs.

0.500 g Methylantrachinon gaben 0.322 g (50% der Theorie) Karbonsäure.

Das Gewicht des in den Alkalien unlöslichen Teils beträgt 0.016 g (3% entfallen auf das Ausgansmethylanthrachinon), insgesamt entfällt 47% auf die Zerstörung des Kerns, sogar bei diesen ausserordentlich milden Oxydationsbedingungen*.

Infolge der Unmöglichkeit das beabsichtigte Ziel durch Oxydation des Anthrazens und Methylanthrazens mit Chromsäure in einer Lösung konzentrierter Essigsäure zu erreichen, wurde eine Reihe von Oxydationsversuchen in essigsauren wässrigen Suspensionen angestellt.

Die Oxydationsmethodik war folgende: Eine abgewogene Menge des Stoffes wurde in heissem Eisessig gelöst, die Lösung wurde auf Wasser gegossen. Die Oxydation mit der Chromsäure wurde bei Erwärmung durchgeführt. Variiert wurden die Mengen der Essigsäure, des Wassers, des Chromanhydrids und die Erwärmungsdauer. Nach dem Erwärmen wurde die Lösung bis zu 400 ml mit Wasser verdünnt. Die weitere Bearbeitung erfolgte nach dem üblichen Verlauf der Analyse—Ausscheidung der Karbonsäure durch wirderholtes Auswaschen des Niederschlags mit heisser Ammoniaklösung mit nachfolgender Absetzung mittels Salzsäure. Der Anthrachinonteil wurde der üblichen Bearbeitung mit 10—15%-igem Oleum und nachfolgender Sublimation des erhaltenen Anthrachinons unterzogen. Zur Ermittelung des Verhaltens des Methylanthrachinons zur rauchenden Schwefelsäure wurde ein entsprechender Versuch angestellt.

8. Versuch. 0.500 g reines Methylanthrachinon wurden mit der 10-fachen Menge an 15%-igem Oleum, wie es für Anthrachinon üblich ist, bearbeitet. Zurückgewonnen wurden 0.493 g (98.6%).

---

* Die erhaltenen Resultate weisen darauf hin, dass die von B. N. Ardaschew vorgeschlagene Methode («Промышленность органической химии», март 1936) zur Bestimmung des Methylanthrazengehalts in rohen Anthrazenen aus der Menge der bei der Oxydation nach Luck erhaltenen Karbonsäure keinesfalls als befriedigende Lösung der Frage angesehen werden kann, da sie nur eine qualitative Methode darstellt.

Tabelle 1

Oxydation des Anthrachinons

Versuchsnummer	Anthrachinoneinwage g	Essigsäure ml	Wasser ml	CrO_3 g	Erwärmungsdauer Std.	Erhaltene Anthrachinonmenge g
9	0.500	22	200	2.5	1	0.494
10	0.500	22	100	5.0	4	0.496

Tabelle 2

Oxydation des Methylanthrachinons

Versuchsnummer	Methylanthrachinoneinwage g	Essigsäure ml	Wasser ml	CrO_3 g	Erwärmungsdauer Std.	Gewicht nach der Oxydation, g	Schmelzpunkt °C	Karbonsäure	
								g	%
11	0.500	22	200	2.5	1	0.492	171	0.0025	0.5
12	0.500	22	200	2.5	6	0.495	170	—	—
13	0.500	22	100	2.5	6	0.496	171	0.063	0.6
14	0.500	22	100	5.0	4	0.495	171	—	—
15	0.500	22	100	2.5	2	0.498	169	0.002	0.4

Schlussfolgerungen. Sowohl Anthrachinon wie auch Methylanthrachinon sind in sauren wässrigen Suspensionen der Chromsäure gegenüber ausserordentlich beständig. Bezüglich des Methylanthrachinons ist das Ergebnis der Serie der Versuche 11—15 in Anbetracht der grossen Empfindlichkeit des Methylanthrachinons gegenüber der Chromsäure bei der Erwärmung in Eisessig (Versuch 7) überraschend.

Tabelle 3

Oxydation des Anthrazens in sauren wässrigen Suspensionen

Versuchsnummer	Anthrazeneinwage, g	Essigsäure ml	Wasser ml	CrO_3, g	Erwärmungsdauer, Std.	Gewicht des Oxydationsprodukts, g	Nach der Bearbeitung mit Oleum		Bemerkung
							g	%	
16	0.500	22	200	5.0	2	0.574	0.514	87.9	Ein Teil des Anthrazens überzieht sich mit dem sich bildenden Anthrachinon und entgeht der Oxydation
17	0.500	22	50	5.0	4	0.568	0.416	71.2	
18	0.500	50	50	2.5	4	0.562	0.296	50.7	
19	0.500	30	70	5.0	4	0.577	0.541	92.6	
20	0.500	30	75	7.5	4	0.564	0.516	88.3	

In wässrigen Suspensionen wird Methylanthrazen durch Chromsäure ohne Bildung irgendwie beträchtlicher Mengen von Karbonsäure oxydiert. Wie auch im Falle des Anthrazens überzieht sich ein Teil des Methylanthrazens mit Flocken des gebildeten Methylanthrachinons und entgeht der Oxydation, wobei die Ausbeute um 10—20% herabgesetzt wird.

Tabelle 4

Oxydation des Methylanthrazens in sauren wässrigen Suspensionen

Versuchsnummer	Methylanthrazeneinwage, g	Essigsäure ml	Wasser ml	CrO_3, g	Erwärmungsdauer, Std.	Gewicht d. Oxydationsprodukts, g	Karbonsäure		Methylanthrachinon nach der Bearbeitung mit Oleum	
							g	%	g	%
21	0.500	22	200	1.5	4	0.578	0.007	1.1	0.483	83.4
22	0.500	50	50	2.5	4	0.581	0.004	0.6	0.502	86.8
23	0.500	50	50	5.0	4	0.558	0.005	0.7	0.476	82.3
24	0.500	50	30	5.0	$1^1/_2$	0.568	0.014	2.1	0.460	79.5
25	0.500	30	70	5.0	3	0.566	0.003	0.4	0.513	88.7
26	0.500	30	170	5.0	6	0.570	0.004	0.6	0.522	90.3

2. Oxydation durch verdünnte Salpetersäure

Das Verhalten des Anthrazens zu starker Salpetersäure ist bekanntlich einer ausführlichen Untersuchung unterzogen worden. Beschrieben worden ist eine Reihe von Verbindungsprodukten, von 9-mono- und 9. 10-Dinitroderivaten. Zur Aufklärung des Verhaltens des Anthrazens und des Methylanthrazens zur verdünnten Salpetersäure als Oxydationsmittel führten wir eine Reihe von Versuchen durch.

Die erzielten Resultate weisen auf die völlige Untauglichkeit der Methode für analytische Zwecke hin. Trotz der grossen Unbeständigkeit des einmal gebildeten Anthrachinons und Methylanthrachinons bei der Erwärmung in verdünnter Salpetersäure, gibt Anthrazen unter diesen Bedingungen stark verunreinigte Oxydationsprodukte, die Stickstoff enthalten; Methylanthrazen bildet bei der Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure etwas weniger verunreinigte Produkte, die in der Hauptmasse aus Methylanthrachinon bestehen. Methylanthrachinon geht bei Erwärmung mit einem Überschuss an verdünnter Salpetersäure nicht in Karbonsäure über.

Wie auch im 1. Teil unserer Mitteilung dienten als Ausgangsprodukte bei den Versuchen reines Anthrazen und reines Methylanthrazen, wie auch reines Anthrachinon und reines Methylanthrachinon.

Experimenteller Teil

1. Versuch. 1.000 g Anthrachinon wurde in 50 ml Eisessigsäure gelöst. Hinzugegeben wurden 100 ml 2%-iger Salpetersäure und 2 Stunden lang kochend gehalten. Das Gewicht des Niederschlags betrug 0.97 g; Schmelzpunkt 276—278°.

2. Versuch. 0.505 g Methylanthrachinon wurden mit 100 ml 2%-iger Salpetersäure 8 Stunden lang erwärmt. Das Gewicht des in heissem Ammoniak unlöslichen Produktes betrug 0.497 g.

3. Versuch. 0.499 g Anthrazen wurden in 25 ml Essigsäure gelöst und 100 ml 2%-iger Salpetersäure wurden hinzugegeben. 8-stündige Erwärmung mit Rückflusskühler im Wasserbad. Das Produkt ist von schmutzig-rosaer Färbung. Das Gewicht des gewaschenen und getrockneten Niederschlags betrug 0.502 g (theoretisch 0.558 g). Bei Erwärmung mit verdünntem Alkali wird der Niederschlag dunkel, während das Filtrat mit

Salzsäure nur eine unbedeutende Trübung gibt. Bei Kristallisation aus Toluol scheidet sich Anthrazen aus mit einer Beimischung von Anthrachinon und eines dunkelgefärbten Stoffes.

4. Versuch. 0.5 g Anthrazen wurden in 25 ml Essigsäure gelöst und 100 ml 2%-iger Salpetersäure hinzugegeben. 4-stündige Erwärmung im Wasserbad. Dann wurde die Salpetersäurekonzentration bis auf 4% gebracht und das ganze noch 4 Stunden lang erwärmt. Das Gewicht des ausgeschiedenen Produktes betrug 0.6 g. Bei der Kristallisation aus Toluol scheidet sich ein Anthrazen- Anthrachinon-Gemisch aus, dem ein dunkelvioletter Stoff beigemischt ist.

5. Versuch. 0.5 g Anthrazen wurden im Wasserbad mit 100 ml 6%-iger Salpetersäure, ohne voraufgehende Auflösung in Essigsäure, 8 Stunden lang erwärmt. Das Gewicht des ausgeschiedenen Produktes betrug 0.6 g. Bei Kristallisation fällt ein Stoff ohne merkliches Vorhandensein von Anthrazen aus, der bei 200° zu dunkeln beginnt und bei 250—270° schmilzt. Bei Erwärmung mit alkalischen Hydrosulfit erhält man eine rote Lösung. Reaktion auf Stickstoff.

6. Versuch. 0. 507 g Anthrazen wurden in 25 ml Essigsäure gelöst und 100 ml 4%-iger Salpetersäure hinzugegeben. 8-stündige Erwärmung im Wasserbad. Das Gewicht des ausgeschiedenen gelben Produktes betrug 0.637 g. Reaktion auf Stickstoff. Bei Auflösung in alkalischem Hydrosulfit und Oxydation der roten Lösung durch Wasserstoffhyperoxyd wurden 0.426 g eines orangefarbigen Produktes erhalten; Schmelzpunkt 268--275°. Ausbeute 78% verunreinigten Anthrachinons.

7. Versuch. 0.5 g Anthrazen wurden in 25 ml Essigsäure gelöst und 100 ml 1%-iger Salpetersäure hinzugegeben. 5-stündige Erwärmung im Wasserbad. Das Gewicht des ausgeschiedenen Produktes betrug 0.633 g. Enthält Stickstoff. Nach Auflösung in 16%-igem Oleum und 10 Minuten langer Erwärmung im Wasserbad findet man bei Verdünnung mit Wasser im Niederschlag ein schwarzes kohlenhaltiges Produkt.

8. Versuch. 0. 5 g Anthrazen wurden im 25 ml Essigsäure gelöst und 200 ml 1 %-iger Salpetersäure hinzugegeben. 2-stündige Erwärmung im Wasserbad. Das Gewicht des ausgeschiedenen Produktes betrug 0.629 g. Schmelzpunkt 220—260°. Enthält Stickstoff.

9. Versuch. Bei Oxydation des Methylanthrazens mit 4%-iger Salpetersäure bei den Bedingungen wie im 3. Versuch erhält man einen gelben Stoff der sich bei Bearbeitung mit heisser wässriger Lauge nicht verändert. Schmelzpunkt 165°. Nach der Kristallisation aus Alkohol schmilzt das Produkt bei 169°—170° (Schmelzpunkt des Methylanthrachinons 176°).

Organisches Laboratorium.
I. Moskauer Staatsuniversität.

Eingegangen
d. 9. VIII. 1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Luck, ZS. f. anal. C., XII, 347 (1873). [2] Versmann, Ch. News, **30**, 203 (1874). [3] Lucas, Ch. News, **30**, 190 (1874). [4] Luck, ZS. f. anal. Ch., XIII, 251 (1874). [5] Nirol, ZS. f. anal. Ch., XIV, 318 (1875). [6] Meister Lucius u. Brüning, ZS. f. anal. Ch., XVI, 81 (1877). [7] Basset, Ch. News, **71** (1895). [8] Basset, Ch. News, **73** (1896). [9] Levis, Ind. a. Engin. Ch., **42** (1918) [10] Nelon a. Sevrembon, Ind. a. Engin. Ch., XIV, 951 (1923). [11] Rhodas, Nichoos a. Morse, Ind. a. Eng. Ch., XVII (1925). [12] Sielsch, ZS. f. angew. Ch., **39** (1926). [13] Jacobson, Chem. ZS., **50** (1926). [14] Koch, ZS. anal. Ch., **68** (1926). [15] Pirak, ZS. f. angew. Ch., **41** (1928).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

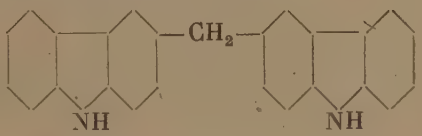
CHEMIE

ZUR BESTIMMUNG DES KARBAZOLS ÜBER DAS METHYLOLDERIVAT

Von M. A. ILJINSKIJ, Ehrenmitglied der Akademie, und P. B. ROŠAL

Im Gegensatz zu dem verhältnismässig schwerlöslichen Karbazol löst sich das β-Methylolderivat des Karbazols leicht in Äthylalkohol und scheidet sich fast quantitativ bei Verdünnung der Lösung mit Wasser aus. Diese Verbindung ist ziemlich beständig, kristallisiert ohne Zersetzung aus Alkohol, kann in trockener Form mit einem Schmelzpunkt von 127—128° gewonnen werden und regeneriert das Karbazol bei Erwärmung mit Wasser*. Auf Grund der beschriebenen Eigenschaften des Methylkarbazols wurde von der deutschen Firma Michael u. Co. eine Methode ausgearbeitet zur Ausscheidung des Karbazols aus Gemischen mit Anthrazen mittels Erwärmung von Alkohollösungen mit Formaldehyd**.

Diese Methode hat keine technische Anwendung gefunden. Eine eingehende Arbeit über N-substituiertes Karbazol hat B. W. Maksorov *** durchgeführt. Die Versuche von Maksorov haben gezeigt, dass es bei den beschriebenen Bedingungen nicht gelingt, Karbazol vollständig in das Methylderivat überzuführen, sogar bei wiederholter Bearbeitung mit Formaldehyd. Der Grund ist die nebenhergehende Bildung gewisser Mengen schwerlöslicher Komplexe vom Dikarbazol-Methylen-Typ:



Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Prüfung der Methylenmethode zur Bestimmung des Karbazols, die in dem Rubezhanskij Chemischen Werk unter der Leitung von Prof. M. I. Sladkow ausgearbeitet wurde. Das Prinzip der Methode beruht in folgendem: Karbazol kondensiert mit Formaldehyd zu N-Oxymethylkarbazol

* Martin Lange, D. R. P. 256757 (1912).
** Michael u. Co., D. R. P. 386597 (1921).
*** Б. В. Максоров, О выделении карбазола из сырого антрацена, Журн. химической промышленности, 1, 41 (1929).

Das sich bei der Verseifung dieser Verbindung ausscheidende Formaldehyd wird durch eine wässrige Lösung von Natriumperoxyd zu Ameisensäure oxydiert, die mit einem Teil des bei der Reaktion gebildeten Ätznatrons in ameisensaures Natrium übergeht.

Der Überschuss an Ätznatron wird mit $N/2$-norm. Schwefelsäure in Gegenwart von Phenylphtalein [Gleichung (3), (6)] titriert:

$$C_{12}H_8NH + CH_2O = C_{12}H_8N \cdot CH_2OH \quad (1)$$

$$C_{12}H_8N \cdot CH_2OH = C_{12}H_8NH + CH_2O \quad (2)$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O = H_2O_2 + 2NaOH \quad (3)$$

$$H_2O_2 = H_2O + O \quad (4)$$

$$CH_2O + O = HCOOH \quad (5)$$

$$HCOOH + NaOH = HCOONa + H_2O \quad (6)$$

Die Analyse verläuft folgendermassen.

Die Karbazoleinwage (ungefähr 0.5 g), die 8-fache Menge 96%-igen Alkohols, die 4-fache Menge 40%-igen Formaldehyds und an Pottasche 25% des Karbazolgewichts werden mit dem Rückflusskühler 20 Minuten in Wasserbad erwärmt. Dann wird heiss filtriert und der Niederschlag durch den Filter mit 3 ml Äthylalkohol gewaschen. Die Alkohollösung wird mit der 10-fachen Menge Wasser verdünnt; man lässt dieselbe 30 Minuten stehen. Das ausgefällte N-Oxymethylkarbazol wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Die Verseifung findet bei Erwärmung mit Wasser statt; das sich ausscheidende Formaldehyd geht mit einer wässrigen Lösung von Natriumperoxyd quantitativ in ameisensaures Natrium über. Der Alkaliüberschuss wird mit $N/2$-norm. Schwefelsäure titriert.

Experimenteller Teil

1. Versuch. 0.505 g reines Karbazol; 0.125 g Pottasche, 4 ml 96%-iges Äthylalkohol; 2 ml 40%-iges Formaldehyd.

Die zur Oxydation des bei der Verseifung sich ausscheidenden Formaldehyds benutzte Menge des Natriumperoxyds (0.528 g) gab bei dem Kontrollversuch der Zersetzung mit Wasser nach Gleichung (3) soviel Natriumhydroxyd, wieviel auf 26.04 ml $N/2$-norm. Schwefelsäure entsprechend kommt. Nach Beendigung des Versuchs [Gleichung (3), (4), (5) und (6)] entsprach die übriggebliebene Menge Ätzalkali 20.01 ml $N/2$-norm. Schwefelsäure. Die Differenz (a) beträgt 26.04—20.01 = 6.03 ml. In Prozenten (x) vom verwendeten Karbazol (Molekulargewicht 167) haben wir:

$$x = \frac{a \cdot 167 \cdot 100}{2000 \times \text{Einwage}} \quad \text{oder} \quad \frac{a \cdot 167}{20 \times \text{Einwage}}.$$

In unserem Falle ist $\frac{603 \cdot 167}{20 \cdot 0.505} = 99.7\%$ Karbazol.

Wiederholte Versuche mit reinem Karbazol ergaben:

2. Versuch: 98. 27%; 3. Versuch: 100.3%; 4. Versuch: 97. 79%; 5. Versuch: 93.68%.

Überprüfung der Methode an künstlichen Gemischen

a) Karbazol-Anthrazen-Gemisch

6. Versuch: Gemisch mit 40% Karbazol ergab 36.34% Karbazol
7. Versuch: » » 20% » » 19.57% »

8. Versuch: Gemisch mit 20% Karbazol ergab 19.91% Karbazol
9. Versuch: » » 20% » » 22.38% »
10. Versuch: » » 20% » » 18.30% »

b) Gemisch aus: 80% Karbazol und 20% Phenanthren

11. Versuch: 79.89% Karbazol.
12. Versuch: 77.76% »

c) Gemisch aus: Karbazol (40%), Anthrazen (40%) Phenanthren (10%) und Indol (10%)

13. Versuch: 39.15% Karbazol
14. Versuch: 40.68% »

d) Gemisch aus: Karbazol (40%), Anthrazen (40%), Phenanthren (10%), Indol (5%) und Akridin (5%)

15. Versuch: 36.81% Karbazol.
16. Versuch: 37.48% »
17. Versuch: 38.01% »

Bestimmung des Karbazolgehalts, in rohen Anthrazenen

a) Kusnetzk-Anthrazen № 2.
b) Donez-Anthrazen № 2.

Bestimmung des Karbazolgehaltes aus dem Stickstoff ergab: Produkt a): 38.52%; Produkt b): 39.12%.

Nach Bearbeitung mit 10-iger Schwefelsäure: Produkt a) 36.77%; Produkt b): 38.27%.

Bestimmung nach der Methylolmethode— Produkt a): 33.43%; Produkt b): 33.85%.

Gleichzeitig wurde eine Reihe von Versuchen zur direkten Bestimmung des Karbazolgehalts aus dem Gewicht des erhaltenen Methylolderivats angestellt.

Die Analyse wurde, wie oben beschrieben, nur mit dem Unterschiede ausgeführt, dass das bei der Filtration ausgeschiedene und im Wasser niedergeschlagene N-Oxymethylkarbazol nicht verseift, sondern direkt so aus dem Gewicht bestimmt wurde. Die direkten Versuche haben gezeigt, dass das auf einer Nutsche gut abgepresste Methylkarbazol bei 50—60° gut getrocknet werden kann, ohne Formaldehyd abzuspalten.

Reines Karbazol

Es wurden 10 Versuche mit Ausbeuten von 95.75 bis 97.95% Karbazol durchgeführt.

Gemisch aus: Karbazol (50%) und Anthrazen (50%)
4 Versuche: 47.29—49.03% Karbazol.

Gemisch aus: Karbazol (80%) und Phenanthren (20%)

Anstatt 80% wurden 94.24% Karbazol erhalten. Wie auch zu erwarten war, ging ein beträchtlicher Teil des leicht löslichen Phenanthrens gemeinsam mit dem Methylkarbazol in das Filtrat über.

Schlussfolgerung: Die Methode der direkten Bestimmung des Karbazolgehalts aus dem Gewicht des gebildeten Methylolderivats kann bei Anthrazenen verwendet werden, die frei von den in Alkohol leicht löslichen, rohe Anthrazene begleitenden Beimischungen sind.

Analytisches Laboratorium des Klim Woroschilow wissenschaftlichen Forschungsinstituts für organische Halbfabrikate und Farbenmittel. Moskau.

Eingegangen d. 9. VIII. 1937.

ZUR BESTIMMUNG DES PHENANTHRENS

Von M. A. ILJINSKIJ, Ehrenmitglied der Akademie, und R. B. ROŠAL

Die Phenanthrenfraktion (die ausser Phenanthren alle in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Begleiter der rohen Anthrazene enthält), die 50 und mehr Prozente vom Gewicht des rohen Produktes, das durch gewöhnliche Abkühlung der Anthrazenfraktion ausgeschieden wird, ausmacht, ist ein wertvoller organischer Rohstoff, dem noch eine Verwendung in grossen Massen bevorsteht und der zweifellos eine ernste Erforschung verdient.

In Abhängigkeit von dem Charakter der zur Verkokung dienenden Kohlen und dem Verkokungsregime kann die Phenanthrenfraktion ausser Phenanthren solche wertvolle und interessante Produkte wie Azenaphthen, Fluoren u. a. in den verschiedensten absoluten und relativen Mengen enthalten. Über die Ausscheidung von Phenanthren in Form einer Pikratverbindung gibt es die Anweisungen der sogenannten Methode der deutschen Normen, die in der 6. Ausgabe von Lunge-Berl, B. III, S. 430, beschrieben ist.

Diese Methode erfordert eine Reihe langwieriger Operationen und gibt nur sehr angenäherte Resultate, die letzten Endes auf der Ausscheidung von verunreinigtem Phenanthrenpikrat beruhen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war:

1. Die Prüfung der Methode zur Phenanthrenbestimmung durch das Pikrat nach der Methode der deutschen Normen.

2. Die Aufklärung des Verhaltens des Phenanthrens wie auch des Phenanthrenchinons bezüglich der Oxydation durch Chromsäure.

3. Die Prüfung der Methoden zur Trennung von Phenanthrenchinon und Anthrachinon.

1. Phenanthrenabscheidung in Pikratform

500 g rohes Anthrazen werden mit 1 kg Toluol bis zur Siedetemperatur erwärmt und 6 Stunden lang bei Zimmertemperatur gehalten. Auspressung von dem ungelösten und ausgefällten Niederschlag (Asche, Anthrazen, Phenanthren). Waschen mit 100 ml Toluol. Abdestillieren des Toluols. Trockene Destillation der Rückstandsmasse. Auswahl der Fraktion, die bei 280 bis 340° übergeht.

10 g einer mittleren Probe dieser Fraktion werden mit 15 g Pikrinsäure in 150 ml trockenen Xylols 30 Minuten lang erwärmt. Zur möglichst vollständigen Ausscheidung der Pikratverbindung, lässt man das ganze 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das ausgefällte Pikrat wird durch einen trockenen, gewogenen Trichter filtriert und getrocknet. Dann wird die Schmelztemperatur des Pikrats der 1. Ausfällung bestimmt.

In die Mutterlauge werden noch 10 g der genannten Fraktion, 15 g Pikrinsäure und 25 trockenes Xylol gegeben und nochmals erwärmt, dann folgen 24-stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, Filtrieren, Trocknen und Wägen; Bestimmung der Schmelztemperatur des Pikrats. Der Gewichtsunterschied der Pikrate der beiden Ausscheidungen ergibt die Löslichkeit der Verbindung in der Mutterlauge. Hieraus erhält man das Pikratgewicht in 10 g sublimierter Fraktion und das Pikratgewicht für die gesamte Phenanthrenfraktion (280—340°). Zur Bestimmung des Phenanthrengehalts wird das Gewicht des Pikrats mit 0.437 multipliziert.

Wir führen 2 Versuche mit 2 verschiedenen unbearbeiteten Ausgangsanthrazenen an.

Tabelle 1

Rohes Anthrazen No	Einwage g	Xylol kg	Gewicht d. Fraktion 280—340° g	Gewicht des rohen Pikrats, g	Schmelztemperatur des rohen Pikrats °C	Umrechnung auf Phenanthren g	Prozentgeh. an Phenanthren im rohen Anthrazen	Schmelztemperat. d. reinen Pikrats °C
1	500	1	403	642	134—142	270	54	144—145
2	500	1	279	a) 457	135—138	200	40	—
				b) 488	133—140	185	37	—

Die aus den primären Pikraten ausgeschiedenen Phenanthrene enthalten ausser anderen Verunreinigungen beträchtliche Mengen an Anthrazen und Karbazol*.

Durch Verseifung der primären Pikrate mit wiederholter Überführung in das Pikrat, durch wiederholte Verseifung usw. gelang es uns aus diesen Pikraten reines Phenanthren zu gewinnen. Erst nach viermaliger Wiederholung dieser Operationen gab die Verseifung des Produkts reines Phenanthren mit dem konstanten Schmelzpunkt 99—100°. Von den 75 g des verwendeten primären Pikrats erhielten wir schliesslich 6 g reines Phenanthren anstatt der berechneten 32.7 g.

Schlussfolgerung. Die Methode der deutschen Normen zur Bestimmung des Phenanthrengehalts in rohen Anthrazenen durch das Pikrat ist keinesfalls als befriedigend anzusehen.

2. Das Verhalten des Phenanthrens und Phenanthrenchinons gegenüber Oxydationseinwirkungen

Oxydation des Phenanthrenchinons durch Chromsäure in Eisessig.

Also verliert bei den Oxydationsbedingungen nach Luck und bei Verwendung von 1—1½ Teilen CrO_3 das Phenanthrenchinon bis zu 30 Gewichtsprozenten, die auf die Zerstörung des Kerns entfallen. Merkliche Mengen von Diphensäure bilden sich bei diesen Bedingungen nicht.

Oxydation des Phenanthrenchinons durch Chromsäure in wässrigen Suspensionen.

Ganz anders verläuft die Oxydation des Phenanthrenchinons durch Chromsäure in wässrigen Suspensionen.

Bei analogen Bedingungen geben sowohl Anthrazen als auch andere Begleitstoffe roher Anthrazene schwerlösliche Pikrate, die zweifellos in bedeutenden Mengen in der Fraktion 280—340° enthalten sind.

Tabelle 2

№	Einwage des Phenanthrenchinons g	Eisessig ml	CrO_3 (in wässriger Lösung 1 : 1), g	Erwärmung im Wasserbad, Std.	Zurückgewonnen	
					Phenanthrenchinon in Prozenten	Schmelzpunkt °C
1	1	30	1	2	89.6	205
2	1	30	1	1/2	68.5	206
3	1	30	1.5	2	77.6	207
4	1	30	1.5	1	78.9	207

Die bei diesen Bedingungen erhaltenen Resultate sind äusserst unbeständig. Neben der fast vollständigen Zerstörung des Kerns und 50% Ausbeute an Diphensäure fehlt in dem Falle, wo 45% des Phenanthrenchinons nicht an der Reaktion teilgenommen haben, Diphensäure vollständig.

Tabelle 3

№	Einwage des Phenanthrenchinons, g	$K_2Cr_2O_7$, g	Schwefelsäure, g	Wasser, ml	Erwärmung im Wasserbade, Std.	In Alkali nicht löslich, in %	Schmelzpunkt, °C	Diphenolsäure, %	Schmelzpunkt, °C
1	1	1.76	12	36	2	44.5	204—205	Nicht beobachtet	—
2	1	2	3	15	2	4.8	186—169	50	228
3	1	2	3	15	1/2	11.1	195—197	26.8	228

Tabelle 4

Oxydation des Phenanthrens durch Chromsäure

№	Einwage des Phenanthrenchinons, g	Essigsäure ml	CrO_3 (im Wasser 1 : 1), g	$K_2Cr_2O_7$, g	Schwefelsäure, ml	Wasser, ml	Erwärmung im Wasserbad, Std.	In Alkali unlöslicher Niederschlag, g	Schmelzpunkt, °C
1	1	30	1	—	—	—	1 1/2	0.88	150
2	1	30	1.25	—	—	—	1	0.63	187
3	1	30	2	—	—	—	1	0.83	185
4	1	30	—	2.3	1.8	10	1 1/2	0.75	198—199
5	1	30	—	6.0	5	30	1	0.81	186
6	1	30	—	2.7	12	36	2 1/2	0.56	180—187

In allen diesen Versuchen enthielt das rohe Phenanthrenchinon beträchtliche Beimischungen an nichtoxydiertem Phenanthren. Die erhaltenen Resultate weisen auf eine verhältnismässige Beständigkeit des Phenanthrens gegenüber Chromsäure bezüglich des Phenanthrenchinons hin.

Bei den Versuchen, das Phenanthren vollständig zu oxydieren, stossen wir auf die Zerstörung des schon gebildeten Phenanthrenchinons. Zum Unterschied gegen die Prozesse der Oxydation des Phenanthrenchinons durch Chromsäure, die in Eisessig und in wässrigen Suspensionen verschieden verlaufen (Tab. 2 u. 3), tragen die Prozesse der Oxydation des Phenanthrens

durch Chromsäure in Eisessig und in wässrigen Suspensionen den gleichen Charakter (Tab. 4).

3. Trennung des Phenanthrenchinons und Anthrachinons

a) Durch die Bisulfitverbindung.

Nach den Literaturangaben (Beilstein, VII, S. 796; Becherer, Farbentechnisches Praktikum, 3. Aufl, S. 79) gibt Phenanthrenchinon im Gegensatz zu Anthrachinon eine in Wasser lösliche Bisulfitverbindung.

Die Prüfung dieser Methode führte uns zu folgenden Bedingungen.

0.5 g Phenanthrenchinon wurden mit 150 ml 40%-igen Bisulfits 1 Stunde lang im Wasserbad auf 45—50° gehalten. Das nicht in Lösung übergegangene Produkt wurde wiederholt mit Bisulfit bearbeitet. Es ist uns sogar bei wiederholter Bearbeitung mit Bisulfit nicht gelungen, das gesamte zur Arbeit verwendete Phenanthrenchinon zu überführen.

Bei Ansäuren der Bisulfitlösungen durch Schwefelsäure fällt Phenanthrenchinon mit dem Schmelzpunkt 206—207° aus.

Tabelle 5

№	Phenanthrenchinon-einwage, g	Ausgeschieden aus der Bisulfitlösung in %	
1	0.420	87.00	Versuche mit Gemischen mit Anthrachinon wurden wegen negativer Ergebnisse nicht angestellt
2	0.563	86.48	
3	0.566	83.11	
4	0.511	85.11	
5	0.507	79.40	

b) Oxydation durch das Monooxymderivat des Phenanthrenchinons.

Bekanntlich [siehe Heinrich Goldschmidt, Ber., 16, 2178 (1883)] bildet Phenanthrenchinon im Gegensatz zu Anthrachinon ein Monooxymderivat, das sich in verdünnten Laugen löst und bei Ansäuerung der Lösung weider ausfällt. Die Bildung von Phenanthrenchinonmonooxym geht in Alkohollösung bei Erwärmung vor sich.

Eine Einwage von Phenanthrenchinon (oder eines Gemisches mit Anthrachinon) von 1 g wird mit dem Rückflusskühler mit 50 ml Äthylalkohol

Tabelle 6

№	Phenanthrenchinon-einwage, g	Anthrachinoneinwage g	Der durch die Oxymverbindung erhaltene Prozentsatz an Phenanthrenchinon
1	1.0	—	99.64
2	1.0	—	98.57
3	1.0	—	99.58
4	0.50	0.50	45.00
5	0.50	0.50	46.66
6	0.50	0.50	50.18
7	0.50	0.50	46.99

1 Stunde lang erwärmt; nach Verdünnen mit 250 ml Wasser 30 Minuten lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Phenanthrenoxym oder das Gemisch aus dem Oxym und dem in die Reaktion nicht eingetretenen Anthrachinon werden mit verdünnter Lauge bearbeitet, und das bei der Ansäuerung des Phenanthrenchinons ausgefällte Oxym wird abgedrückt, gewaschen und getrocknet.

Schlussfolgerung. Die Oxymmethode der Trennung des Phenanthrenchinons vom Anthrachinon verdient ernstliche Beachtung und kann bei weiterer Vervollkommnung völlig annehmbare Resultate geben. In der Praxis der rohen Anthrazene kann diese Methode nur dann Bedeutung haben, wenn es eine Methode zur quantitativen Oxydation des Phenanthrens zu Phenanthrenchinon gibt.

Analytisches Laboratorium des
Klim Woroschilow
wissenschaftlichen Forschungsinstituts für organische
Halbfabrikate und Farbenmittel.
Moskau.

Eingegangen
d. 9. VIII. 1937.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

GEOCHEMISTRY

ON THE COMPOSITION AND NATURE OF ORGANIC SUBSTANCES FROM GAS-BEARING CLAYS OF THE MELITOPOL TERRITORY

By J. V. GREČNYJ

(Communicated by V. I. Vernadsky, Member of the Academy, 28. VIII. 1937)

In order to solve the problem of genesis of gas layer near Melitopol, chemical investigation of rocks in gas-bearing seams (Cymmerian and Sarmatic deposits) as well as of a part of no gas bearing Chokrak deposits of the same region was undertaken.

In connection with this problem special attention was paid to the definition and elucidation of the nature of organic substances in the above-mentioned deposits, which had not been investigated.

Microscopic investigation of Cymmerian, Sarmatic and Chokrak deposits of the Melitopol gas-bearing region showed the complete absence of vegetative residues. The results of chemical investigations of organic substances are given in the Tables 1, 2, 3, 4.

In the Cymmerian deposits of the Melitopol gas-bearing region there is a layer of artesian water, brown coloured because of the high content of humic acids. The determined content of humic acids is given in Table 5.

Our investigations and the work of A. A. Çerepennikow (2) showed that all artesian waters in Sarmatic deposits of the Melitopol gas-bearing region as well as the above mentioned Cymmerian waters have $pH \geqslant 7.5$; it means that artesian waters of Sarmatic deposits must contain salts of humic acids.

But it is not the case, and this fact can be explained evidently by a good water-tightness of Sarmatic black clays, containing the humic acids. In the Cymmerian deposits the clay containing the humic acid is sandy at the level of brown water, so it is possible that leaching-out would take place here. The following conclusions may be drawn from the investigation results:

1. The gas-bearing seam of the Melitopol gas region contains organic substances of a composition corresponding, according to the classification of G. L. Stadnikov (3), to humic coal. The sediments of organic matter not being connected with any definite period, the organic matter in question (humic coal) has not formed any seam but has been distributed over the whole thickness of the gas-bearing rocks. From this organic substances, in the process of their chemical change, gases were formed in the course of geological periods. These gases formed accumulations at suitable places.

2. According to the lignine theory of coal formation it is evident that organic substances of gas-bearing deposits of Melitopol gas-bearing region do not contain at present any basic gas-forming substances (cellulose and pectine substances). This evidences that the stage of intensive gas-formation has come to a close.

Table 1

Analysis of Organic Substances in Sarmatian Deposits of the Melitopol Gas-bearing Region
[Method of Analysis after G. L. Stadnikov[1]]

No	Place of sampling: Village and No of the borewell	Place of sampling: Depth in m	Humic acids content, %	Cellulose content, %	Pectine substances content, %	Bitumen «A» content, %	Bitumen characteristic: Acidity number	Bitumen characteristic: Saponification number	Bitumen characteristic: Iodine number	Bitumen characteristic: Melting point, °C	Residual free carbon content after the elimination of bitumens and humic acid, %	Total content of bitumens, humic acids and residual free carbon, %	Analyst	Note
1	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 15	98—30—102.80	1.25	0	0	0.35	76	162	27	72	0.53	2.13	J. V. Grečnyj	A brief petrographic characteristic of clay samples. Black or dark-gray coloured with thin layers of fine-grained sand of ashy colour. The clay contains some fragments of fauna. The clay was analysed in its natural state, i. e. the sandy fraction was not separated. All bitumens are brown and have a peculiar smell. All determinations of cellulose and pectine substances were made by J. V. Grečnyj
2	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 15	111.70—114.30	0.76	0	0	0.28	68	157	24	75	0.71	1.75	»	
3	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 15	114.30—115.40	0.86	0	0	0.20	73	169	25	72	0.67	1.72	»	
4	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 16	97.20— 99.00	1.31	0	0	0.45	68	175	26	77	1.05	2.81	»	
5	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 17	102.80—104.20	1.10	0	0	0.25	77	167	28	68	0.48	1.83	»	
6	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 17	114.20—118.50	0.74	0	0	0.18	64	178	31	68	0.53	1.45	»	
7	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 18	96.10— 97.45	1.20	0	0	0.35	61	176	28	71	0.68	2.23	»	
8	Commune Shevchenko, Primorsky Posad, No 27	94.00— 97.00	0.94	0	0	0.42	Indef.	Indef.	Indef.	68	0.62	1.98	Z. I. Beskina	
9	Commune Shevchenko, No 42	98.50—104.50	0.76	0	0	0.12	»	»	»	Indef.	0.46	1.34	»	
10	Commune Shevchenko, No 42	104.50—112.50	0.88	0	0	0.13	—	—	—	—	0.42	1.43	»	
11	Commune Shevchenko, No 42	112.50—115.50	0.57	0	0	0.15	—	—	—	—	1.02	1.74	»	
12	Commune Shevchenko, No 42	115.50—127.50	0.45	0	0	0.11	50	184	25	65	0.73	1.29	»	
13	No 34	79.80— 97	0.54	0	0	0.17	—	—	—	—	0.75	1.46	F. M. Gorelik	
14	No 40	95—106.30	0.96	0	0	0.36	—	—	—	—	0.89	2.21	»	
15	No 52, Girsovka	124—127	0.34	0	0	0.14	52	193	29	70	0.52	1.00	Z. I. Beskina	
16	No 28, N. Constantinovka	107—127	0.84	0	0	0.26	—	—	—	—	0.78	1.88	J. V. Grečnyj	
17	No 29, Georgievka	90—100.30	0.45	0	0	0.17	—	—	—	—	0.56	1.18	F. M. Gorelik	
18	No 31, Votievo	104—118	0.72	0	0	0.31	—	—	—	—	0.58	1.61	»	

Table 2

Analysis of Organic Substances in Cymmerian Deposits of the Melitopol Gas-bearing Region
(Method of Analysis after G. L. Stadnikov)

No	Place of sampling: Village and No of the borewell	Place of sampling: Depth in m	Humic acids content, %	Cellulose content, %	Pectine substances content, %	Bitumen «A» content, %	Bitumen characteristic: Acidity number	Bitumen characteristic: Saponification number	Bitumen characteristic: Iodine number	Bitumen characteristic: Melting point, °C	Residual free carbon content after the elimination of bitumens and humic acid, %	Total content of bitumens, humic acids and residual free carbon, %	Analyst	Note
1	No 42, Commune Shevchenko . . .	49.90—58.00	0.039	0	Indef.	0.095	Indef.	Indef.	Indef.	Indef.	0.15	0.284	F. M. Gorelik	A brief petrographic characteristic of rocks. Sandy clay with sand layers. Several samples contained fragments of fauna. Bitumens are like those of Sarmatian clays. The samples were analysed in their natural state. Determination of cellulose and pectine substances was made by J. V. Grečnyj
2	No 42, Commune Shevchenko . . .	58.68—50	0.10	0	0	0.10	53	151	34	63	0.15	0.350	J. V. Grečnyj	
3	No 31, Vassiljevka . .	36.40—43.60	0.13	0	Indef.	0.074	Indef.	Indef.	Indef.	Indef.	0.20	0.404	Z. I. Beskina	
4	No 35, Vassiljevka . .	60—64	0.042	0	»	0.15	»	»	»	»	0.31	0.502	»	
5	No 28, N. Constantinovka .	71—83	0.40	0	»	0.080	»	»	»	»	0.22	0.700	F. M. Gorelik	
6	No 25, Aleksandrovka .	69.70—73.00	0.096	0	»	0.086	»	»	»	»	0.18	0.362	»	
7	No 18, Primorsky Posad	68.00—69.20	0.09	0	»	0.08	»	»	»	»	0.16	0.330	J. V. Grečnyj	

Table 3

Analysis of Organic Substances in Chokrak Deposits of the Melitopol Gas-bearing Region
(Method of Analysis after G. L. Stadnikov)

No	Place of sampling		Humic acids content %	Cellulose content %	Pectine substances content, %	Bitumen «A» content, %	Residual free carbon content after the elimination of bitumens and humic acid, %	Total content of bitumens, humic acids and residual free carbon, %	Analyst	Note
	Village and No of the borewell	Depth in m								
1	No 42, Commune Shevchenko	163—175	Traces	0	0	0.067	0.09	0.157	F.M.Gorelik	Petrographic characteristic of samples. Medium-grained quartz sand of light gray colour with almond-shaped sandy-clayey inclusion. Specimen No 1, sample in natural state. Specimen No 2, sandy-clayey inclusions. Specimen No 3, the sand from which the inclusions were removed
2		163—175	0.096	0	0	0.20	0.05	0.346	»	
3		163—175	0	0	0	Traces	Traces	—	J.V.Grečnyj	

Table 4

Results Obtained by the Method of Successive Extraction of Samples from Cymmerian, Sarmatian and Chokrak Deposits of the Melitopol Gas-bearing Region with Benzine, Benzene, Alcohol and Chloroform (Analyst M. S. Kovtun)

No	Characteristic of samples / Village and No of the borewell	Extraction with				Total yield of bitumen, %	Yield of bitumen after the extraction with alcohol and benzene (1 : 1) % (v. Tables 1, 2, 3)
		benzine	benzene	alcohol	chloroform		
		Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %		
1	No 42, Commune Shevchenko, depth 50.00—58.00 m, Cymmerian clay	0.06	0.013	0.004	0.038	0.115	0.095
2	No 42, Commune Shevchenko, depth 116—127 m, Sarmatian clay	0.075	0.023	0.032	0.033	0.163	0.110
3	No 42, Commune Shevchenko, depth 163—175 m, sandy clayey bitumen inclusions in the Chokrak sand	0.184	0.204	0.052	0.065	0.505	0.200

Note 1) Benzine chiefly extracts either hydrocarbons and acids or their anhydrides with some resin.
2) Benzene extracts unpolymerized acids.
3) Alcohol extracts polymerized acids.
4) Chloroform extracts polymerized resins difficult to solve. The bitumens of the 1st and the 3rd samples, obtained through extracting with chloroform, are of a pinkish-red colour.
All other bitumens are yellowish-brown.
All bitumens have characteristic smell, the smell of pink bitumens being different from that of the other bitumens.

Table 5

Humic Acids Content in the Brown Artesian Water of Cymmerian Deposits of the Melitopol Gas-bearing Region

No	Place of sampling / Village and No of the borewell	Depth in m	Content, mg/l	Analyst
1	No 15 Primorsky Posad	50	21	J. V. Grečnyj
2	No 16 » »	48.8	26	J. V. Grečnyj
3	No 18 » »	47,5	23	J. V. Grečnyj

3. a) The content of organic substances in the Cymmerian and Chokrak deposits is considerably lower than in the Sarmatian deposits (Fig. 1).

b) The bitumen «A» content in the organic mass of Sarmatian deposits is lower than in the organic mass of Cymmerian ones (1) and still lower than in the organic mass of Chokrak deposits (Fig. 2).

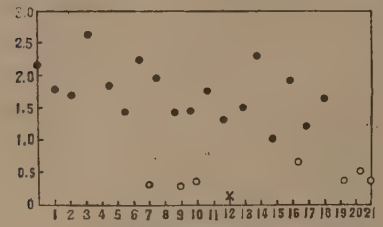


Fig. 1. The content of organic substances of rocks in the Sarmatian •, Cymmerian° and Chokrak × deposits of the Melitopol territory. The axis of abscissae indicates the numbers of the samples. The samples 1—18 correspond to the item numbers in Table 1. The samples 19, 20, 21 correspond to the samples 3, 4, 6 in Table 2.

c) The content of humic acids in the organic mass of Sarmatian deposits is higher than that of Cymmerian deposits*, and is still higher than in the organic mass of Chokrak deposits, where only traces of humic acids are found (Fig. 3). This can evidently be explained by the fact that in the sandy and sandy-clayey deposits of Cymmerian and Chokrak seams investigated by us only humic acids have been and are now leached-out; as to Sarmatic clays, no leaching took place.

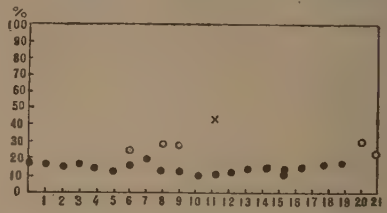


Fig. 2. Bitumen «A» content in the rocks of the Melitopol gas-bearing region.

d) No regularities are observed as to the content of residual carbon in the organic mass of Cymmerian and Chokrak deposits.

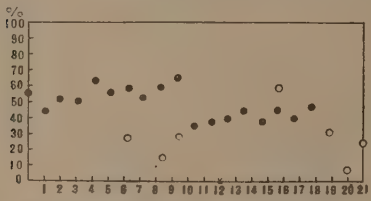


Fig. 3. Humic acids content in the rocks of the Melitopol gas-bearing region.

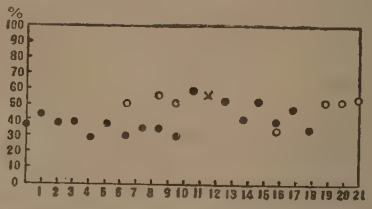


Fig. 4. Residual free carbon content in the rocks of the Melitopol gas-bearing region.

4. Bitumens of Cymmerian, Sarmatic and Chokrak deposits of the Melitopol gas-bearing region contain hydrocarbons, acids and resins. A preliminary investigation of the pink constituent of bitumens of Cymmerian and Sarmatian deposits gives some indications to the effect that this bitumen constituent is apparently antocyanide.

Stalin Metallurgical Institute.
Dnepropetrovsk.

Received
28. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] Г. Л. Стадников, Анализ и исследование углей, Харьков (1932). [2] А. А. Черепенников, Тр. НГРИ, вып. 1, серия Б (1931). [3] Г. Л. Стадников, Происхождение углей и нефти, 2-е изд. (1933).

* As it is shown in Figs 2 and 3, this regularity is not observed for the sample No 16.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

GEOLOGY

ON THE PALEOGENE OF THE TADJIK DEPRESSION

By O. S. VIALOV

(Communicated by A. A. Borissiak, Member of the Academy, 13 VIII. 1937)

Investigations of tertiary formations have shown that the scheme of division of Tertiary formations which has been recently elaborated by the author (1) is fully applicable to the Tadjik depression as well. It has been possible, therefore, in spite of the views expressed in literature on the peculiarity of the Tadjik Paleogene, to reduce to a common denominator also the section of this region for which a special subdivision (it is of specifically local importance) has even been proposed.

So far as the region studied in 1936 is concerned (south-eastern Uzbekistan and south-western Tadjikistan) the section has not been entirely constant. A number of facial changes have been observed which permit to outline three principal types of sections: Central (Aruk-Tau), Eastern (Hirmandjou) and North-Western (Hochilior-Shirabad). The main important distinctions between them lie in the structure of the upper part of the Ferghana group. The lower parts of the sections are made up according to one plan and differ from each other considerably less. The intermediate sections also show some distinctions from the principal ones but these distinctions are not so great as to warrant the separation of any additional types, besides those which have been mentioned above.

Without stating here the considerations on which the parallelization of the individual members of the sections in question with the layers of the principal scheme was based, we are giving below the division of the three types of sections of the Tadjik depression which corresponds to the principal scheme. The most complete sections are of the Central type. Here are found marine horizons of the upper Paleogene which in two other types are either absent or are not sufficiently well marked. We shall begin with the description of the Central type (Aruk-tau).

Central Type

Bukhara layer. Its lower parts in Aruk-tau are not open. The visible part is formed of a small pack of marl deposits above which follows a series of gypsum, crowned by a pack of dark limestones.

Suzak layer. Bluish-gray marl deposits, then green clays, in the upper part interbedded with marls. At the bottom are found phosphorites; many oysters (*Gr. camelus* Burač., *O. gigantica* Mellev. (Desh.), and in the lowest parts *Gr. antiqua* Schwetz.; fish scales and remains of crabs; a horizon with numerous *Chlamys suzakiensis* sp. n. (Korobk.) can be traced.

Alai layer. Alternation of limestones, oyster beds, marl deposits and clays; layers of sandstones, dolomite and gypsum are also found. Abundant oyster fauna consists of *O.* ex. gr. *multicostata* Desh. and *O.* ex gr. *turkestanensis* Rom. In addition to this, there are many *Cardita* sp. etc., and gastropods.

Turkestan layer. Green clays with *Fatina Esterhazyi* Pav*.

Rishtan layer. At the bottom, a pack of gypsum beds; higher are found crimson clays without fauna.

Isfarin layer. At the bottom, green non-effervescent clays, higher are gray clays, without fauna.

Hanabad layer. Green plastic clays, in the upper part alternating with packs of crimson clays. Both the former and the latter contain abundant but very fragile fauna, analogous to that which is known in the Hanabad stage of Ferghana [*Pecten*, *Crassatella*, *Corbula*, *Isocardia* (*Aralocardia*) *Eichwaldi* Rom.** etc.].

Sumsar layer. Crimson clays with *Gr. Sewerzowi* Rom. at the base. In the upper part, clays alternate with sandstones and are crowned by a pack of gypsum beds.

Massaget layer. Brick-red series of sandstones and clays.

Eastern Type

The Hirmandjou section, which is characteristic of the eastern type, has the following peculiarities.

Bukhara layer is represented by continuous sandstones. Below them are two packs of red clays separated by a series of gypsum. Whether these rocks belong to the Danish or Bukhara stage is not yet clear.

The Suzak green schistous clays are not of great thickness and are covered by a pack of schists and oyster beds with *O.* ex gr. *multicostata* Desh. interbedded with schists, which belong to the Alai layer. Thus far the section is easily comparable with both Aruk-tau and Ferghana. The interpretation of the above-lying parts of the section may be different. One of the possible interpretations is the following.

Turkestan layer. Thin-plated green sandstones interbedded with schists.

Rishtan layer. Variegated red-coloured (with different colour) clayey sandstones and sandy clays.

Isfarin layer. Green shales interbedded with sandstones which contain very uniform fauna of *Pelecypoda* and fish remains.

Hanabad and Sumsar layers. Variegated red-coloured schists and sandstones (of chocolate or crimson colour when weathered and brick-red).

Massaget layer. Brick-red sandstones and conglomerates with interlayers of clays.

It is to be noted, however, that the above layers may also have another interpretation, based on observations of the peculiarities of the structure of the Alai layer in Tutkaul.

According to this interpretation, which appears to the author to be more correct, the whole part of the section beginning with the layers containing *O.* ex gr. *multicostata* Desh. up to the upper pack of green schists and sandstones with uniform *Pelecypoda* should be referred to the Alay layer. The upper

---

* The group of ribbed griffs has been recently separated into a special genus *Fatina* (3).

** The group *Isocardia* which is characterized by the presence of concentric ribs (folds) is separated into a special subgenus *Aralocardia* subg. n.; type: *I. Eichwaldi* Rom.; to the same subgenus belongs *I. Abichi* Rom. and *I. multicostata* Nyst.

pack of variegated schists should then have to be referred to the Turkestan layer. The final solution of the question will be given after proper treatment of the microfauna. It is to be noted that the phenomena of dynamometamorphism have produced here rather considerable changes of the rocks.

North-western Type

In Hochilior the Bukhara layer is formed by cavernous dolomitized limestones and dolomites in the larger lower part; and by schistous limestones and marl deposits, in the upper part. Marl deposits contain badly preserved fauna.

The Suzak layer is formed by green and bluish clays with interlayers of marls in the upper part. Abundant fauna, distributed along definite horizons, consists of oysters (*O. hemiglobosa* Rom., *Gr. camelus* Burač, *Chlamys suzakiensis* sp. n. (Korobk.), *Pholadomya*, etc.

Alai layer. At the bottom, alternation of oyster limestones with clays; at the top, a series of limestones with interlayers of marl deposits; oysters (*O.* ex gr. *turkestanensis* Rom., Desh. etc.) are present in large quantity.

Turkestan layer. At the bottom, bluish clays with interlayers of marl deposits with *Chlamys Vialovi* sp. n. (Korobk.) higher, green plastic clays with *Fatina Esterhazyi* Pav. and *Liostrea kokanensis* Sok.

The section of marine-paleogene ends with a seam of greenish-gray sandstone, above which, from under crumbled earth, at the length of 0.75 m appear green clays. Further, after an interval of 20 m begins red-coloured series.

The absence here, as well as in a number of other sections, of apparent analogues of the Upper-Ferghana group (its marine facies) may be explained in two ways. Either the red series is deposited with a slight unconformity and cuts off this part of the section, or the marine facies of the Upper-Ferghana group is replaced here by the continental facies, and the lower parts of the red-coloured series refer to the Upper-Ferghana group. The second assumption finds support in the observations made in Shiradab. Here also the marine facies ends with green clays of the Turkestan layer. In the upper parts of these clays can be seen the appearance of red rock interlayers, owing to the presence of which the transition to the red-coloured series takes place more or less gradually.

No other considerations in support of or against the above explanations will be given now. These considerations lead the author to the conclusion that in the sections of the north-western type, as well as in those of the eastern type, a change of facies takes place, and with the beginning of the Upper-Ferghana time a continental regime sets in here.

Concerning the subject of the Shirabad section it is necessary to mention the peculiar structure in this region of the Alai layer, in which limestones are entirely absent but sandstones are present in great quantity.

In conclusion it must be pointed out that the lower part of the section—the Sogdiana and Lower-Ferghana groups—are in general considerably more constant and are distributed in the marine facies along a much greater area than the Upper-Ferghana group. Most complete sections are observed in the central (Vakh region) part of the Tadjik depression. In the east the shore line in the Upper-Ferghana time was passing near the present position of the river Piandzh, westward of it, but the limestones of the Bukhara layer as well as the Suzak clays and marine deposits of the Alai layer continue, apparently, farther to the East, into Afghanistan. There is no doubt that they stretch towards Afghanistan also in the southern direction. This is indicated, in addi-

tion to general paleogeographical data, by the Alai oysters found in Afghanistan (2).

Petroleum Institute.
Leningrad.

Received
13. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] O. S. Vialov, C. R. Acad. Sci. URSS, II, № 3—4 (1935); О. С. Вялов, Матер. Тадж. Нам. эксп., вып. XLVII (1936). [2] О. С. Вялов, Пробл. сов. геол., № 1 (1936). [3] O. S. Vialov, C. R. Acad. Sci. URSS, XIII, № 1 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

BIOCHEMISTRY

ON THE RELATION BETWEEN OXIDATION AND HYDROLYSIS IN A LIVING CELL

By B. A. RUBIN and E. V. ARCIKHOVSKAJA

(Communicated by A. N. Bach, Member of the Academy, 28. VIII. 1937)

The connection between the two main categories of processes taking place in a living cell (the hydrolytic and the oxydizing ones) has not so far received its fair share of attention.

A study of this connection would, however, greatly contribute to a full comprehension of what has up to the present been termed «the regulating action of protoplasm», a term that the biochemist is not infrequently compelled to use to account for the phenomena observed.

More particularly, such a study might supply an answer to the question regarding the factors that determine the effect of hydrolytic ferments and those sources of energy that are necessary for the synthetic processes to take place.

Such investigations of the problem as have so far been described in literature deal with only one group of hydrolytic processes, namely those of proteolysis, it being recognized that the direction of the effect of proteolytic ferments is determined by sulphur-containing compounds present in the cell.

According to Grassmann, who was the first to formulate this proposition with fulness (1), the influence of sulphohydrile compounds is due to their power to fix the oxygen, and to lower the oxydizing potential of the medium. This view is similar to the opinion held by Mothes (2).

As regards carbohydrases, the conceptions developed by Oparin have proved sufficiently fruitful. According to that author, the different effect exercised by the ferments of this group is accounted for by the two different states of the ferment particle, the free and the adsorbed one (3).

In studying the peculiarities of the ferment system in certain groups of plants, we were struck by a kind of antagonism between the activity of the hydrolases and that of the oxidases, an antagonism that had been observed to occur very regularly in our determinations of the activity of ferments in the soil mixture.

To develop these observations, we started an investigation of a considerable scope, the first results of which are set forth below.

1. To begin with, we thought it necessary to ascertain the influence of the oxygen regime of the cell on the direction of the saccharase effect.

With this aim in view, the specimens of leaves, after being subjected to all the operations involved in the determination of the activity of the saccharase by the vacuum-infiltration method (4), were again treated with the

gas in question, in the atmosphere of which they remained for 3 hours [similarly to what was done by Grünberg (5) in his experiments].

The results of a series of experiments made in this connection demonstrate the great influence exerted by the oxygen content of the cell on the direction of the saccharase effect.

To illustrate this statement, some of the data obtained by us are shown in Table 1.

Table 1

Direction of the Saccharase Effect According to a Different Saturation of the Cell with Oxygen (the Activity of the Ferment Being Expressed in mg of Glucose per 10 g of Leaves)

Variants of experiments	Cabbage in the 2—3 leaves phase, experiments made on May 9 and 14, 1937				Beet leaves in the 4—5 leaves phase, experiment made on June 2, 1937			
	No 1 variety		Amager variety		Fodder beet		Sugar beet	
	Hydrolysis	Synthesis	Hydrolysis	Synthesis	Hydrolysis	Synthesis	Hydrolysis	Synthesis
Air (control)	4.01	0.0	4.65	1.62	10.79	2.16	7.55	1.69
Nitrogen	5.40	0.0	6.78	1.54	9.40	—	10.48	2.16
Oxygen	2.16	0.77	3.24	2.54	9.87	2.62	8.01	2.47

It may be seen from the above table, for instance, that, in the Amager variety of cabbage, the synthesis/hydrolysis ratio was 0.35 for samples infiltrated with atmospheric air, rising to 0.78 in an atmosphere of oxygen and falling to 0.23 in an atmosphere of nitrogen.

Very interesting are the results obtained with cabbage No 1 in the young plants of which the saccharase has been found to be entirely devoid of synthesizing power.

It may be seen from the numerical data that, if the tissues are saturated with oxygen, the synthesizing effect of the saccharase also becomes apparent in this organism.

2. It is natural that, in our search for a system that would be labile to oxygen and would account for the value of the oxygen potential of the cell as described above, we turned, in the first place, to ascorbic acid (vitamin C). It is a well known fact that a number of investigators have discovered the connection of this compound with the oxidizing process (6,7), as well as the influence exerted by it on the activity of some proteases and carbohydrases in vitro (8,9).

In a series of experiments we have investigated the influence exerted by ascorbic acid on the activity and direction of the saccharase effect in a living cell. Ascorbic acid (in a concentration of 0.5 mg to 1 ml) was introduced by us into the tissue of the leaves by the vacuum-infiltration method, both forms of that compound, the reduced and the oxidized one (dehydroform), being studied simultaneously.

The results of two fairly characteristic experiments are given in Table 2.

As may be seen from the figures, ascorbic acid if introduced into the tissues from outside, causes sharp variations to take place in the saccharase equilibriun established in the cell.

Whenever the infiltration of ascorbic acid was divided from the infiltration of sugars by a certain interval of time, either form of the vitamine caused

Table 2

Experiment Made on June 8. Sugar Beet and Fodder Beet Leaves Aged 30 Days. The Sugars Were Infiltrated 20 Hours After the Introduction of the Ascorbic Acid

Variants of experiments	Fodder beet			Sugar beet		
	Hydrolysis	Synthesis	Synthesis / Hydrolysis	Hydrolysis	Synthesis	Synthesis / Hydrolysis
Control (water) . . .	1.70	0.15	0.09	1.95	0.31	0.16
Ascorbic acid (reduced)	1.95	0.21	0.11	2.78	0.51	0.18
Ascorbic acid (dehydroform)	2.52	1.28	0.51	2.87	1.13	0.39

Experiment Made on August 10. Fodder Beet and Cabbage No 1 Leaves. The Infiltration of Sugars and of Ascorbic acid Was Made Simultaneously

Variants of experiments	Cabbage No 1			Fodder beet		
	Hydrolysis	Synthesis	Synthesis / Hydrolysis	Hydrolysis	Synthesis	Synthesis / Hydrolysis
Control (sugars) . . .	0.85	0.70	0.82	1.95	1.55	0.79
Ascorbic acid (reduced)	0.50	0.35	0.70	1.00	0.70	0.70

the ferment equilibrium to shift in the direction of synthesis, but while ascorbic acid, if introduced into the tissue in its reduced form, alters the synthesis/hydrolysis ratio but slightly, the influence of the dehydroform is much stronger.

It may be inferred from the above that ascorbic acid can increase the synthesizing effect of the saccharase only after it has been oxidized (converted into the dehydroform).

Of special interest is the experiment where the reduced acid was introduced into the tissue simultaneously with the sugars, in order to guard it from oxidation. As may be seen from the record (experiment made on August 10), this produces a rather sharp depression of both aspects of the activity of the saccharase, the depression of the synthesis being, however, more strongly marked than that of the hydrolysis. As a result, this experiment demonstrated an unmistakable shifting of the ferment equilibrium in the direction of hydrolysis.

We did not, however, observe any absolute increase of the hydrolysis, probably, because the alteration in the ratio of reduced to oxidized ascorbic acid in the cell due to infiltration is immediately followed by the oxidation of a certain part of the reduced vitamin.

In our opinion, the data obtained point to the existence in the living cell, of a causal dependence between the energy of the oxidizing processes and that of the hydrolytic ones.

In the light of these experiments, ascorbic acid would appear to act as one of the regulators of the saccharase effect which, by analogy with the cystin—cystein system, must be determined by the ratio of oxidized to reduced vitamin.

That ratio depends, in turn, on the oxidizing-reducing conditions in the cell.

This is how one should understand the connection between the oxygen potential of the cell and the direction of the saccharase effect.

We have at our disposal a fairly vast experimental material obtained in connection with other investigations, which at the same time may be used as a proof of the above statement. Thus, in studying the ferment system in a number of distinct groups of plants, we have succeeded in ascertaining that the organisms showing a higher energy of the oxydizing processes also possess a higher synthesizing power within each of such systems. Another point of interest is that these same organisms are also characterized by a higher proportion of saccharase in the total amount of soluble sugars, which may also be directly traceable to the higher synthesizing power of the saccharase.

The investigations that are being carried on by the writers will show whether the properties of ascorbic acid described above extend to the whole carbohydrase group.

It is also to be supposed that it is not ascorbic acid alone that possesses the power to influence the direction of the effect of that group of ferments.

Acting on the suggestion of Academician A. N. Bach, we have begun to study in this connection the so-called respiratory chromogenes of the vegetable cell ([10]), and, more particularly, chlorogenic acid, as described by Oparin ([11]).

It is quite probable that regulating the work of the hydrolytic ferments of sugar metabolism is one of the main biological functions both of ascorbic acid and of the chromogenes of the vegetable cell.

Institute of Biochemistry.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
28. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] W. Crassman, ZS. f. physiolog. Chem., **186,** 130, **188,** 112 (1930); Ergebn. der Enzymforschung, **1,** 129 (1932). [2] K. Mothes, Naturwissenschaft, **27,** 102 (1932); Flora, **28,** 58 (1933); Berichte Bot. Ges., **51,** 31 (1933). [3] A. I. Oparin, Ergebn. der Enzymforschung, **11** (1933). [4] А. А. Курсанов, Биохимия, № 3, 269 (1936). [5] N. Grünberg, Planta, **16,** № 2, 433 (1932). [6] К. И. Страчицкий и Б. А. Рубин, Биохимия, № 1, 6 (1936). [7] В. А. Энгельгард и В. И. Букин, Биохимия, № **11,** 2 (1937). [8] A. Purr, Biochem. Journ., **1,** XXVII, 5, 1703 (1933); XXVIII, 3, 1141 (1934). [9] W. Weidenhagen und Pao-Chung Lu, ZS., der Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie, **86,** 240, 482 (1936). [10] W. I. Palladin, Biochem. ZS., **27,** 442 (1910); **27,** 49, 361 (1912); 60, 171 (1914). [11] A. I. Oparin, Biochem. ZS., **124,** 40 (1921), **182,** 155 (1927).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

AGROCHEMISTRY

THE AVAILABILITY OF SOIL PHOSPHATES FOR THE PLANT

By F. V. ČIRIKOV (CHIRIKOV)

(Communicated by D. N. Prianišnikov, Member of the Academy, 16. VIII. 1937)

1. Those nutrient substances that are contained in the soil occur, either in solution or in the solid phase, in compounds of a varying degree of solubility. In either phase of the soil, the presence of mineral and organic compounds of elements found in ashes and of nitrogen has been recorded.

The present work is an attempt to ascertain, how the plant absorbs the nutrient elements tied up in soil compounds that are difficultly soluble.

K, NH_4, Ca and Mg occur in an absorbed condition, in silicates, the latter two being also encountered in carbonates. In the solid phase, NH_4 can only occur in an absorbed state. The cations are displaced by other cations out of the absorbing complex and silicates, ([1],[2],[3],[4],[5]) this occurring at any values of pH as the absorbing complex itself remains undestroyed, at any concentration of the displaced cation. The passage of cations into solution is due to the presence in the solution of other cations, and the return into the absorbing complex (into a condition where dissolution is difficult) can only be made possible by the introduction into the solution of the very cation that is being displaced, which is out of the question in the present problem.

In passing into solution, the difficultly soluble phosphates of Ca form an equilibrium system, determined by the product of the Ca-ion concentration by the phosphate-ion concentration. If the Ca-ion concentration is altered the phosphate-ion concentration is also changed, and so is, consequently, the solubility of the Ca phosphates.

The Fe and Al phosphates, in reacting with water, disintegrate to form $R(OH)_3$ and H_3PO_4, i. e. $H^{\cdot}$ and H_2PO_4', HPO_4'' and PO_4''' are formed. This is also an equilibrium system, wherein the process may be directed one way or another by changing the concentrations of the H-ion. The introduction into the solution of any mineral phosphate salts of Ca would lower the phosphate-ion content in the solution.

There are, thus, three processes resulting in the passage into solution of nutrient elements contained in the difficultly soluble compound of the soil: the first—the reaction of exchange between the solution and the absorbing complex, the second—the passage into solution of the cation and the anion pieces, i. e. solution in the proper sense of the word, and the third—the hydrolysis resulting in the passage into solution of the nutrient elements.

The first type of passage into solution takes place in cations and does not depend to the same extent as do the second and the third on the composition of the solution and the reaction of the medium. The solubility of the phosphates depends on pH, and on the amount of Ca-ions and other ions contained in the solution. As a result of the activity of the plant the consumption of phosphate-ions and of the Ca-ion proceeds in different proportions which has an important influence on the ultimate solubility of the phosphates.

In growing plants in the soil, the following factors determine the supply of nutrient elements to the plant, viz.: 1) the solid phase of the soil, 2) the soil solution, and 3) the root system of the plant, which exudes CO_2 and other compounds and absorbs the nutrient substances out of the solution.

The soil phosphates are represented by the phosphates of Ca, Mg, Al, Fe and by phosphato-organic compounds.

The Laboratory of Acad. D. N. Prianišnikov and that of P. S. Kossovič ([1, 7—11]), after studying the interaction of Ca-phosphates with plants, have arrived at the following main conclusions:

1. Different plants possess to a different extent the power to absorb the P_2O_5 of the phosphorite and $Ca_3(PO_4)_2$.

2. By increasing the H-ion concentration to a term that does not interfere with the growth of the plants, a better availability of the P_2O_5 of Ca-phosphates may be brought about.

3. The salts of the nutrient mixture that accompany the phosphorite either increase the solubility of P_2O_5 or absorb it (Ca salts).

4. If the reaction is a neutral one, no assimilation of the P_2O_5 of the phosphorite can take place unless the roots of the plant are in contact with the phosphorite.

The P_2O_5 of the Fe and Al phosphates are better absorbed if the reaction is a neutral or a slightly alkaline one ([6]) than if it is acid. The P_2O_5 of the phosphorous organic compounds of the nuclein and nucleoproteid types which are prevalent in the soil, can only become assimilable if the reaction is an alkaline one.

The passage into solution of the P_2O_5 of the solid phase soil phosphates is brought about by the interaction of the solution and the root system.

What is the part played by the solution in that process, and what is the effect of the plant?

II. The experiments were made by the percolation method ([12]), i. e. the pot had a hole in the bottom for the solution to flow out of the pot. The solution either returns to the same pot, or is exchanged with the solution of another pot. The volume of the solution in the collector was brought up to 500 ml.

III. In the experiment of 1935, leached chernozem from Shatilovskaya Experimental Station was used, at the rate of 5 kg per pot, every pot containing Hellrigel's mixture without P_2O_5. Germinating oats seeds were sown on June 14, and sprouted on June 17; weeding on June 26, only 10 plants being left; harvesting September 8. Percolation began July 4 and was terminated August 20. The results of the experiment are summarized in Table 1.

In pots 3 and 4, which got only that P_2O_5 which had passed into the percolating solution out of the chernozem, the plants developed very slowly and were no better than the minimum plants.

Table 1

No of pot	Variants		Percolating solution	Percolation	Crop in grams		P_2O_5	
	Substratum	Plant			Over-ground mass	Grain	%	mg
1—2	Chernozem	No plants	$Ca(NO_3)_2$	Into each other	—	—	—	—
3—4	Sand	Oats	KCl, $MgSO_4$		1.8	0.23	0.133	2.39
5—6	Chernozem	»	Fe_2Cl_6	Into itself	58.33	12.68	0.329	191 9

In pots 5 and 6 the plants showed a magnificent development and an abundant tillering, the crop being 58.33 g of overground mass containing 191.9 mg of P_2O_5.

In the experiment of 1936*, the soils used were: 1) medium loamy grey soil from Yolatanskaya Experimental Station (Turkmenistan) and 2)slightly leached chernozem from Sumskaya Experimental Station. The pots held either 7 kg grey earth, or 5 kg chernozem, or 8.5 kg sand. The sowing of Dippe oats took place on June 15, the weeding of the seedlings on June 27, when only 10 plants were left, and the harvesting took place on August 14. Percolating begun July 3 and was terminated August 17 (table2).

Table 2

No of pot	Variants		Percolating solution	Percolation	Crop in grams		P_2O_5	
	Substratum	Plants			Overground mass	Grain	%	mg
1— 2	Grey soil	No plants		Into each other ↓ ↑	—	—	—	—
3— 4	Sand	Oats			1.11	0.13	0.225	2.5
5— 6	Grey soil	»	$Ca(NO_3)_2$	Into itself → ←	23.85	6.84	0.548	131.0
7— 8	Grey soil + Ps**	No plants	KCl	Into each other ↓ ↑	—	—	—	—
9—10	Sand	Oats	$MgSO_4$		1.25	0.17	0.307	3.9
11—12	Grey soil + Ps	»	$FeCl_6$	Into itself → ←	27.72	10.24	0.605	167.7
13—14	Chernozem	No plants		Into each other ↓ ↑	—	—	—	—
15—16	Sand	Oats			1.26	0,22	—	—
17—18	Chernozem	»		Into itself → ←	23.40	6.61	0.529	123.8

The sand-grown oats, which got only the P_2O_5 that had passed into the percolating solution out of the soil, showed a stunted growth, its crop being hardly in excess of that raised in the pots that had got no P_2O_5 at all. Thus, those sand-grown oats that had got no P_2O_5 gave an overground crop of 1.32 g with 1.4 mg P_2O_5 therein. The solubility of the grey soil and chernozem phosphates in the mixture of Hellriegel's salts without KH_2PO_4 was negligibly small.

The P_2O_5 of the superphosphate introduced into the grey soil became very firmly bound up, only 1.4 mg of it passing into solution during the month that percolation lasted, as this may be seen from a comparison of pots 1—4 and 7—10. The analysis of the percolating solutions showed only traces of P_2O_5 contained therein, and, more frequently, a total absence of it.

In pots where the oats were grown on soils and the solution percolated into the same pot, good crops of both overground mass and of grain were obtained. In the latter conditions, the superphosphate increased the grain crop by 50 per cent, leaving the straw crop practically unchanged. The use of the superphosphate increased the percentage of P_2O_5 in the overground mass from 0.548% to 0.605%; the P_2O_5 into overground mass had increased by 36.7 mg, or 28%, as compared with non-fertilized grey soil.

An experiment made after another method gave similar results.

Thus, no assimilaton of the soil phosphates of grey soil or chernozem can take place unless there is a close contact between the soil particles and the roots of the plant.

* The experiment was made by V. V. Volkova.

** Ps stand for 0.5 g of P_2O_5 in the superphosphate.

IV. The necessity of a contact between the root and the soil particles for the assimilation of the soil P_2O_5 may be due to the fact that, in absorbing nutrient substances, the plant is active, and contact is necessary for this activity to manifest itself; on the other hand, the diversity of the phosphate-ion reactions makes it impossible, under usual conditions of the activily of roots, for the P_2O_5 to pass into solution in a large volume of soil, such passage being limited to a small volume adjoining the roots.

The solution separates the soil particles from the roots, and even if a particle of the soil happens to be encased in the root, the solution divides it from the tissues of the root.

The activity of the plant is made up of two main processes: 1) the alteration of the solution owing to the fact that the roots exude mainly CO_2 and partly some other substances, and 2) the irreversible removal of some ions or other out of the solution.

The root is surrounded by a solution containing chlorides, sulphates, nitrates, bicarbonates of K, NH_4, Na, Mg, Ca, ... The activation of the H-ions of carbonic acid ([13], [14]) increases under the influence of salts. In the active zone of the root, the concentration of CO_2 ([15]) attains that of a fully-saturated solution. The absorption by the root of the nutrient substances out of the solution also alters the conditions of the passage of P_2O_5 into solution, affecting them either favourably or unfavourably.

The resultant of all those complex and opposing processes acting on solution of soil phosphates is not a constant one, owing to the variability of all these concomitant phenomena. At a short distance from the root the condition of the solution differs from what it is close to the root.

1. The passage into solution of nutrient elements from their difficultly soluble compounds may occur in one of three ways: by an exchange with the component parts of the soil solution, by dissolution and by hydrolysis. The 1st of these processes is mainly observed in cations, the 2nd and the 3rd in phosphates.

2. No assimilation of soil phosphates can take place unless there is a close contact between the roots and the soil particles. Practically none of the soil phosphates passed into the solutions that percolated through the soil.

3. If the reaction is a neutral, or a slightly alkaline one, the independent action of the solution in causing the soil phosphates to pass into an assimilable condition is negligible.

4. The P_2O_5 introduced into the soil with the superphosphate was absorbed by the grey soil so energetically that, similarly to what took place with respect to the soil P_2O_5, practically none of it passed into solution.

5. The action of the root system of a plant on soil particles is made up of two processes: a) the local alterations of the solution due to the exudation of CO_2 and b) the irreversible passing of some ions or other out of solution.

Mineral Fertilizer Laboratory.
Gedroitz Institute of Fertilizers,
Agrotechnics and Soil Science.

Received
16. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] Д. Н. Прянишников, Агрохимия (1936). [2] А. А. Стольгане, Из результ. вег. опытов и лабор. раб., VI. [3] Ф. В. Чириков, Ibidem, VIII. [4] Ф. В. Чириков, Ibidem, IX. [5] К. К. Гедройц, Учение о поглотительной способности почв. [6] Ф. В. Чириков, Ж. оп. агр. (1916). [7] П. С. Коссович, Ж. оп. агр. (1904). [8] И. С. Шулов, Исследования в области физиологии питания (1913). [9] Б. А. Голубев, с сотрудниками, Тр. ВИУАА, вып. 16. [10] В. В. Буткевич, Из результ. вег. опыт., XIV. [11] Т. Т. Демиденко, Ibidem, XV. [12] В. А. Полосин, Ibidem, XVI. [13] B. Szyszkowsky, ZS. f. physik. Chemie, 58. [14] Ф. В. Чириков, Ж. оп. агр. (1918). [15] Aberson, Jahrb. f. wiss. Bot., 47 (1910).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII. № 3

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE INFLUENCE OF HETEROAUXIN ON THE ROOT FORMATION IN PERENNIAL PLANTS

By R. Kh. TRURECKAJA

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 4. VIII. 1937)

After Kögl, Haagen-Smit and Erxleben had isolated heteroauxin as a chemically pure compound and had proved its identity with β-indolyl-acetic acid (4), its stimulating effect on the root formation was finally established.

Numerous instances of the root formation under the effect of heteroauxin are described in the works of Laibach (5), Laibach aud Fischnich (6), Fischnich (2), Zimmerman and Wilcoxon (7), Cooper (1), and Hitchcock and Zimmerman (3).

Zimmerman and Wilcoxon have demonstrated that, besides heteroauxin, a number of other acids—derivatives of indole, naphthalene and phenol—likewise induce root formation. The greater part of the experiments in the works of these authors were carried out on herbaceous easily rooting plants, and only a few instances of perennial woody plants are described.

Hitchcock and Zimmerman (3) experimented with the cuttings of the *Ilex cornuta* L), the yew (*Taxus cuspidata* S.), and the maple (*Acer palmatum* Th.), treating them with various organic acids. The most effective in rooting these cuttings was, however, heteroauxin. Cooper (1) has also shown that heteroauxin induce the roots formation in cuttings of the lemon tree (*Citrus Limonium* H.) and the holly (*Lantana* L.).

The purpose of our work was to accelerate the rooting of cuttings of some perennial plants by means of heteroauxin.

The heteroauxin was received by us from Dr. Manske of Canada. The experiments with heteroauxin were started on cuttings of the lemon tree (*Citrus Limonium* H.), the trifoliate orange (*Poncirus trifoliata* Raf.), the feijoa and the chrysanthemum (*Chrysanthemum indicum* L.).

The cuttings were treated by immersion in aqueous solutions. The concentrations of heteroauxin employed were the following:

50 mg per 100 cm³ of water, cuttings kept in this concentration	6 h.
25 » » 100 » » » » » » » »	48 »
10 » » 100 » » » » » » » »	54 »
Water + alcohol (control) » » » » »	54 »
Water (control) » » » » »	54 »

The «water+alcohol» variant was introduced into our experiments as heteroauxin is almost insoluble in water. For this reason the preparation was preliminarily dissolved in several drops of ethyl alcohol (0.6—0.7 cm³ of alcohol to 100 cm³ of water) and then added to the water. Alcohol in such amounts did not in itself produce any stimulating effect on root formation. After

having been kept in heteroauxin solutions and in water, the cuttings were planted in washed sand in a hot bed.

1. Trifoliate orange cuttings (*Poncirus trifoliata* Raf.). In early April, 4 leafless cuttings from one-year-old seedlings were planted in each variant. 6 weeks later the cuttings treated with heteroauxin produced a vigorous root system, whilst the control had by that time only commenced to develop calluses. Fig. 1 illustrates the state of the cuttings six weeks after the commencement of the experiment.

All the three concentrations were found to be effective as regards root formation in cuttings from the trifoliate orange. When cuttings were immersed into concentrations of 50 : 100 and 25 : 100, the base of the cuttings was somewhat injured, and the formation of roots occurred above the cut and in greater quantity than with the concentration of 10 : 100.

Fig. 1. Cuttings of the trifoliate orange (*Poncirus trifoliata* Raf.).
1—50 mg of heteroauxin to 100 cm³ of water;
2—25 « « « «
3—10 « « « «
(Photo, May 23, 1937.)

2. Lemon tree cuttings (*Citrus Limonium* H.). The cuttings were taken from three-year-old plants of this year's vegetation cultivated in tube under hot house conditions. The total number of cuttings was 60, 12 to each experimental variant.

Three weeks after immersion in the different heteroauxin solution, all the cuttings began to strike numerous small rootlets from the base of the cutting and upwards, the stem swelling greatly with ruptures of the surface tissues. The control cuttings were at that date still in their initial state. By the middle of June all the experimental cuttings showed a vigorous root growth, whilst only two of the control cuttings had produced one, hardly noticeable rootlet each. Fig. 2 illustrates the formation of roots in the experimental and control cuttings.

Early in June the control cuttings also struck root. But while the experimental cuttings had from 9 to 20 and more well-developed roots, the controls had produced only from 2 to 4 roots.

All the three concentrations were effective in promoting root formation in lemon tree cuttings. The concentrations 5 : 100 and 25 : 100, in addition to strongly stimulating rootage also caused injury and death of the lower end of the cutting. It must also be noted that the temperature of the hot bed,

where the lemon tree cuttings were planted, fluctuated with the weather. It must be presumed that with a constant temperature of 28—30°C the heteroauxin would have taken effect sooner.

3. Feijoa cuttings. The cuttings were taken from two-year-old tub plants of last year's vegetation. In a month's time the cuttings treated with heteroauxin solutions struck numerous roots, up to 25 roots per cutting. The control cuttings sprouted only 4 or 5 thin and feeble roots apiece and did so much later than the treated cuttings.

4. Chrysanthemum cuttings of the small flowering variety (*Chrysanthemum indicum* L.). In all the tests the cuttings give roots after only twelve days since the beginning of the experiments, but the root system of the experimental cuttings was more developed than that of the controls. Heteroauxin concentrations of 50 : 100

Fig. 2. Lemon tree cuttings (*Citrus Limonium* H.)
1—50 mg of heteroauxin to 100 cm³ of water;
2—25 » » » »
3—10 » » » »
(Photo, June 23, 1937.)

proved to be too strong for the green cuttings, injuring their lower ends.

In each experiment the cuttings were of one age and size, and with the same number of leaves.

In addition to the experiments with the above-named plants, we are now testing the effect of heteroauxin on cuttings of the gooseberry, the apple tree, the olive tree, and other cultures.

On the basis of the experiments described above we have arrived at the following conclusions.

1. Heteroauxin considerably accelerates root growth in cuttings of the lemon tree, the trifoliate orange and the feijoa, and in a less degree, in the cuttings of the chrysanthemum. The number of roots increases, and a much stronger root system is produced.

2. The best concentration for the plants tested appears to be 10—25 mg of heteroauxin to 100 cm³ of water, with an immersion of the cuttings for 48—56 hours into solutions of such concentrations.

Heteroauxin can be recommended for horticultural practice as a stimulant for the rootage of cuttings from the lemon tree, the trifoliate orange and the feijoa.

Institute of Plant Physiology.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
31. VII. 1937.

REFERENCES

[1] W. C. Cooper, Plant Physiology, **10**, 789—794 (1935). [2] O. Fischnich, Planta, **24**, 4 (1935). [3] A. E. Hitchcock a. P. W. Zimmerman, Contr. of Boyce Thompson Institute, **8**, 63—79 (1936). [4] F. Kögl, A. Haagen-Smit a. H. Erxleben, ZS. physiol. Chem., **228**, 90—103 (1934). [5] F. Laibach, Ber. d. D. bot. Ges., **53**, 359—364 (1935). [6] F. Laibach u. O. Fischnich, Ber. d. D. bot. Ges., **53**, 528—539 (1935). [7] P. W. Zimmerman a. Wilcoxon, Contr. of Boyce Thompson Institute **7**, 209—229 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PLANT PHYSIOLOGY

A STUDY OF THE EFFECTS OF MICROBIAL BACTERIORHIZA COMPLEXES ON THE ROOT FORMATION IN DIFFERENT PLANTS

By A. A. ISAKOVA

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 5. VIII. 1937)

We have already repeatedly suggested in our preceding papers that the bacteria selected by the root systems of various plants produce, during metabolism, a growth-promoting hormone. This supposition was confirmed by our investigations of germinating seeds. We have noted that the development of seeds is accelerated by subjecting them to the action of the bacteriorhiza of some plant or other.

This thesis also finds a confirmation in numerous papers by Nielsen ([5]), Boysen-Jensen ([1,2]) and others ([3,4,6]), who have worked with pure bacterial and fungous cultures.

Boysen-Jensen has tested the effect of a large number of pure bacterial cultures on the production of the growth-promoting substance and found that such organisms ad *B. denitrificans*, *Bact. mycoides*, and various *mycobacterii* possess the power of accumulating very considerable amounts of growth-promoting substance in the medium.

The fungi, *Rhizopus*, *Aspergillus* and *Boletus*, are endowed with the same property.

Both the bacterial species and the fungi named above, form a community populating the bacteriorhiza and the micorhiza; they must, therefore, play an important part in the life of the plant.

The purpose of our investigation was to show that growth-promoting substances can likewise be produced in a compound bacterial complex, and that the effect on the development of seeds which has already been established, is actually associated with these processes.

To prove the justness of our thesis, we carried out experiment of stimulating root growth in plants, using for the purpose cuttings of perilla and leaves of *Sanseviera Cylindrica* Boj.

P e r i l l a. The scheme of the experiments with perilla cuttings and leaves was as follows:

1. Control—cutting cultivated in ordinary tap-water				
2. Perilla bacteriorhiza	cuttings	cultivated	in	bacterial suspension
3. Filtrate of perilla bacteriorhiza	»	»	»	filtrate
4. Boiled bacteriorhiza of perilla	»	»	»	boiled bacteriorhiza
5. Bacteriorhiza of oats	»	»	»	bacterial suspension
6. Filtrate of the bacteriorhiza of oats	»	»	»	the filtrate of these bacteria

7. Boiled bacteriorhiza of oats	cuttings	cultivated in	boiled bacteriorhiza
8. Bacteriorhiza of castor-oil plant	»	»	bacterial suspension
9. Filt ate of bacteriorhiza of castor-oil plant		»	the filtrate of these bacteria
10. Boiled bacteriorhiza of castor-oil plant	»	»	boiled bacteriorhiza
11, Soil mixture	»	»	bacterial suspension
12. Filtrate of soil mixture	»	»	the filtrate of this mixture
13. Boiled soil mixture	»	»	boiled soil mixture

Perilla is a plant the cuttings of which vigorously develop a root system both in sand and in water cultures. We could not, therefore, observe any striking acceleration in root growth.

The control plants stood in tap-water struck roots on the 7th day, whilst the plants supplied with perilla bacteriorhiza as well as the variant with boiled bacteriorhiza sent out roots on the 5th day. The variants with bacteriorhiza filtrates and the different variants of soil mixtures all showed a considerable retardation of the process of root formation. In all these latter tests the growth of roots was recorded on the 11th day only. The effect produced on the length of the roots was much stronger.

Measurements of the length of the roots on the 11th day after the beginning of the experiment showed that the largest root system had been developed by the cuttings stood in

1) boiled perilla bacteriorhiza—length of roots 5.2 cm;
2) perilla bacteriorhiza—length 4.0 cm;
3) boiled bacteriorhiza of the castor-oil plant—length 3.8 cm.

The length of the root system developed by the control cuttings did not exceed 3.5 cm.

Senseviera Cylindrica Boj. The leaves and fragments of leaves of this plant have the property of striking root in a short time under strictly definite exterior conditions, i. e. at high temperature (up to 25—30°C), and with a high humidity of the air. In a dry atmosphere and at low temperature the root growth of this plant is greatly retarded and begins only in 3—4 months, time.

The exterior conditions of our experiment were not optimum ones for this plant. The temperature ranged between 15 and 18° C, thus being far from sufficient. The humidity of the air was also rather low. Under such conditions it was not possible to expect rapid root growth.

The experiments were begun December 11, 1936, after the following scheme:

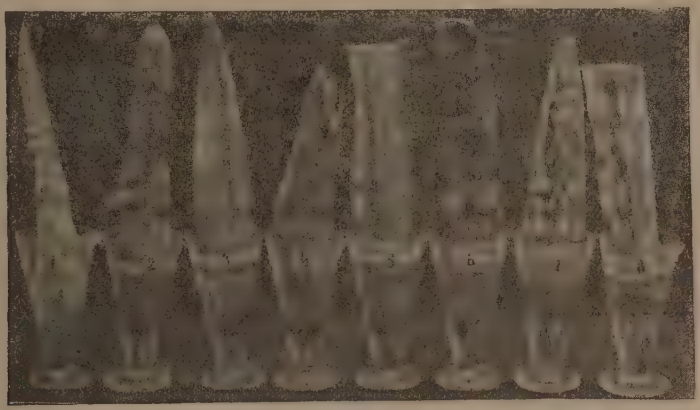
1. Control — tap-water
2. Bacteriorhiza of *Senseviera Cyl.* Boj.
3. Filtrate of the bacteriorhiza of *Senseviera Cyl.* Boj.
4. Bacteriorhiza of the castor-oil plant
5. Bacteriorhiza of oats
6. Filtrate of the bacteriorhiza of oats
7. Soil mixture
8. Soil mixture filtrate

The greatest acceleration in root growth was recorded in the variants with 1) the bacteriorhiza of the castor-oil plant, 2) the filtrate of the bacteriorhiza of oats, and 3) the bacteriorhiza of the plant itself. The appearance of roots in these leaves was recorded on January 18, 1937. By January 31, 1937, these plants had developed so vigorous a root system, that they could be transplanted into the soil.

By that date the controls had only begun to strike root. The variants with the soil mixture showed a still more retarded root growth. The first roots appeared only on February 14, 1937, i. e., 26 days later than in the

variants with the bacteriorhiza. The below figure is a good illustration of what took place.

If we consider the number of roots sent out in each variant we shall find that the previously observed regularity is fully confirmed, for instance: 1) the leaves in the filtrate of the bacteriorhiza of oats developed from 25 to 30 rootlets; 2) those in the bacteriorhiza of the castor-oil plant, from 18 to 20 rootlets; 3) those in the bacteriorhiza of oats, from 8 to 10 rootlets; 4) in the bacteriorhiza of *Senseviera Cylindrica* Boj., 5—9 rootlets; 5) in the fil-



Root-growth in leaves of *Senseviera Cylindrica* Boj. under the effect of bacteriorhiza complexes.

1. Control. 2. Filtrate of soil mixture. 3. Soil mixture. 4. Filtrate of bacteriorhiza of *Senseviera Cylindrica* Boj. 5. Bacteriorhiza of *Senseviera Cylindrica* Boj. 6. Bacteriorhiza of the castor-oil plant. 7. Bacteriorhiza of oats. 8. Filtrate of the bacteriorhiza of oats.

trate of the bacteriorhiza of *Senseviera Cylindrica* Boj., 9 roofletsand 6) the controls emitted 1, 2 rootlets each. The remaining variants struck one root each after a considerable delay.

The few experiments confirm the thesis that the bacterial complexes selected by the root systems of different plants actually do accumulate substances of the hormone type in the medium, and that in each individual case they act as stimulator of root growth.

The microbial complex of the soil, when not affected by the root system, is inactive as regards accumulation of heteroauxin in the medium and cannot stimulate root growth, being rather a factor inhibiting root growth.

Of the cases investigated by us, the must effective as regards stimulation of root growth, were the bacteriorhiza of the castor-oil plant and oats. The experiments with perilla showed that the microorganisms secrete into the medium substances resistant to heat, but not transmitted by the Chamberlain filter.

Institute of Plant Physiology.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
5. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] P. Boysen-Jensen, Bioch. ZS., **236,** 205 (1931). [2] P. Boysen-jensen, Bioch. ZS., **239,** 243 (1931). [3] A. A. Isakova, C. R. Acad. Sci. URSS, XIV, № 7 (1937). [4] A. A. Isakova, C. R. Acad. Sci. URSS, IV, № 9 (1936). [5] Niels Nielsen, Jahrb. f. wiss. Bot., **125** (1930). [6] Kenneth v. Thimann, Journ. of Biol. Chem., **109,** № 1 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

PLANT PHYSIOLOGY

EFFECT OF BACTERIORHIZAL COMPLEXES ON THE DEVELOPMENT OF THE SUGAR-BEET

By A. A. ISAKOVA

(Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 5. VIII. 1937)

The works of Hiltner, those of Stoklasa and Doerell, and later on those of Šeloumova and of a number of other authors, have established the fact that the beet is the most plastic material for the study of bacterial fertilizers. It was on this material that Hiltner first carried out his field experiments with azotogen fertilizers and obtained excellent results.

In our experiments on the effect of bacteria on this plant it was not our purpose to confirm firmly established results but to try to find an answer to the following two questions: first, whether azotobacter is the only organism which produces so striking an effect if applied to the beet, or whether similar results can be obtained by employing other bacterial complexes; and, secondly, to what an extent is it reasonable to apply a second bacterial feeding after the manner of supplementary feedings with mineral nutrient substances.

In connection with the above object, the scheme of the experiments had also been elaborated with due consideration of both these questions.

The scheme was as follows:

1. Control—seads treated for 24 hours with tap-water
2. Bacteriorhiza of the beet –seed treated for 24 hours with the bacteriorhiza of the beet
3. Bacteriorhiza of the pea treated for 24 hours with bacteriorhiza of the pea
4. Bacteriorhiza *Lupinus* treated for 24 hours with the *lupinus*
5. Azotobacter treated for 24 hours with azotobacter
6. Azotobacter+bacteriorhiza of the beet treated for 24 hours with this complex
7. Azotobacter+bacteriorhiza of the pea treated for 24 hours with this complex
8. Azotobacter+bacteriorhiza *Lupinus* treated for 24 hours with this complex

In each of these variants the seeds were subjected to treatment a different number of times; for instance, some plants were treated only once, namely the seeds were subjected to the action of only one pure bacterial culture or treated with a complex of cultures according to the scheme.

Others were, in addition to this primary treatment, supplied with an additional dose of bacteria on the formation in the beet of two normally developed leaves.

Some others were, in addition to these two operations, treated to a third dose at the time when the roots were beginning to grow thicker.

We could thus trace the effect of supplementary feeding with bacteria.

All the tests were repeated four times. The Uladovka sugar-beet (Mironovsk Experimental Station) was employed in this experiment.

The experiments were made in 6-vershok pots. The soil used was a rich hot bed humus without the addition of nutrient mineral substances. The plants were harvested before their time owing to the pots being small.

The plants were sown 17. II. 1937. The first supplementary dosage of bacteria was made 21. III. 1937; the second supplementary dosage 7. IV. 1937. The beet was collected 13. VI. 1937, when the leaves were beginning to wither.

During the development of the plants certain individual deviations were recorded in separate plants, both in the luxuriance of the foliage, and in the size and shape of the beet root. The results of the measurements are therefore shown not as the average value of four tests, but as the total weight of four plants.

During the first period of growth, the appearance of the control plants was considerably better than that of the experimental ones; but soon these differences disappeared. Then, by the beginning of the third month, the differences between the variants became unmistakable, the control plants obviously lagging behind in development (table).

Table

The Weight of the Beet Root Crop after a Four-month's Growth

Variant	Total weight of raw-mass in grams	Weight of leaves in grams	Weight of raw mass of root in grams	Weight of dry substance of root in grams	Percentage	±
Control	760	418	342	63.6	100	—
Bacteriorhiza of the beet						
(1)	940	557	383	71.7	112.7	+ 12.7
(2)	1115	702	413	71.5	112.4	+ 12.4
(3)	1005	582	423	83.0	130.5	+ 30.5
Bacteriorhiza of the pea						
(1)	1030	593	437	—	—	—
(2)	1015	528	452	84.6	133.0	+ 33.0
(3)	1085	585	500	84.0	132.2	+ 32.2
Bacteriorhiza of the lupine						
(1)	1068	566	422	79.4	124.9	+ 24.9
(2)	940	502	430	100.7	158.5	+ 58.5
(3)	965	520	440	76.2	119.8	+ 19.8
Azotobacter (1)	1022	562	460	86.5	136.0	+ 36.0
(2)	1065	597	468	98.8	155.5	+ 55.5
(3)	1120	625	495	114.5	180.0	+ 80.0
Azotobacter + beet bacteriorhiza						
(1)	1095	560	535	92.6	147.1	+ 47.1
(2)	1015	555	500	148.5	233.5	+133.5
(3)	1115	615	500	114.0	179.9	+ 79.9
Azotobacter + pea bacteriorhiza						
(1)	890	480	400	61.2	92.6	— 3.8
(2)	995	520	475	94.6	148.6	+ 48.6
(3)	840	545	395	115.4	181.4	+ 81.4
Azotobacter + bacteriorhiza of the lupine						
(1)	880	477	403	70.8	111.1	+ 11.1
(2)	780	430	390	—	—	—
(3)	835	470	465	96.9	152.6	+ 52.6

(1) — One bacterial treatment
(2) — Two bacterial treatments
(3) — Three bacterial treatments

The above table shows that the maximum increase in yield was by the plants which had received the following supplementary bacterial nourishment: bacteriorhiza of the beet, that of the pea, Azotobacter, and Azotobacter with the bacteriorhiza of the beet.

The maximum accumulation of raw mass of roots was obtained in those plants, which had been treated with the bacteriorhiza of the pea, Azotobacter, and Azotobacter plus the bacteriorhiza of the beet.

The maximum accumulation of dry substance was shown by the plants which had been subjected to two or three dosages of Azotobacter with the bacteriorhiza of the beet, and to three dosages of Azotobacter.

A clearly marked tendency to an increase in the yield with an increase in the number of supplementary bacterial doses was recorded in some variants. This tendency was definitely noted in the accumulation of dry matter in the following variants which received: bacteriorhiza of the beet, Azotobacter, Azotobacter plus bacteriorhiza of the beet, Azotobacter plus bacteriorhiza of the pea, and Azotobacter plus bacteriorhiza of the lupine.

The results of the experiment show that the effect of Azotobacter on the plant is not much higher than the effect exercised by the compound complex of bacteria selected by the root system of the various plants.

The maximum effect is produced by the combined action of Azotobacter and the bacteriorhiza of the beet or of the pea. A somewhat slighter effect is obtained with a combination of the bacteriorhiza of the lupine and Azotobacter.

The fact that in its effect on plants Azotobacter differs but little from bacteriorhiza in a soil rich in organic matter and nitrogen, makes us suppose that this effect cannot possibly be due to the nitrogen-fixing forces of the Azotobacter, but is caused by the accumulation in the medium of substances of heteroauxin nature reacting on the plant.

This supposition must be checked by sterile plant cultures.

Institute of Plant Physiology.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
5. VIII. 1937.

REFERENCES

[1] J. Hiltner, Mitt. d. deutsch. landw. Ges., Jahrb. 1921, 243 [2] J. Stoklasa u. Doerell, Biophys. u. biochem. Durchforsch. des Bodens (1926). [3] А. Шелоумова, П. Евгеньева, Х. Зиновьева, Р. Менкина и С. Черняк, Тр. Всесоюзн. ин-та с.-х. микробиол., IV, вып 1, 48 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

ZOOLOGIE

DIE VERDAUUNGSSTADIEN BEI *PHLEBOTOMUS PAPATASII* SCOP.*

Von A. A. MIRZAJAN

(Vorgelegt von S.A. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 28. VIII. 1937)

Die Untersuchung der Verdauung bei *Phlebotomus* ist nicht nur von allgemeinem biologischem Interesse, sondern auch von grosser epidemiologischer Bedeutung, besonders im Zusammenhang mit der Entwicklung der Ovarien bei den Weibchen (gonotropischer Entwicklungszyklus), da die grössere oder geringere Möglichkeit der Ansteckung des Überträgers und der Übertragung der Infektion durch denselben von der Mehrmaligkeit des Blutsaugens abhängt; die Entwicklung der Ovarien steht aber in innigem Zusammenhang mit der Verdauung.

Die Arbeit wurde Juli 1936 in Erewan begonnen.

Die Verdauung wurde an lebendem Material, an 36 Weibchen von *Ph. papatasii* verfolgt, ohne vereinzelte Fälle der Beobachtung im Freien in Betracht zu ziehen.

Am 26. VII. schlüpften aus den überwinterten Larven der Eiablage des Jahres 1936 8 Weibchen und 7 Männchen aus.

Phlebotomus wurden alle zusammen in einen Gazezuchtkasten von zylindrischer Form gebracht. Am 27. VII., 0 Uhr 30 Min. sogen sich alle 8 Weibchen gleichzeitig mit dem Blute voll. Sofort nach dem Saugen füllte sich das ganze Abdomen mit Ausnahme des letzten Segments (eines Tergits und eines Sternits) mit grellrotem Blut an.

9 Uhr 20 Min. und 9 Uhr 40 Min. (am 27. VII.) wurden im Zuchtkasten zwei Paare in copula bemerkt. 12 Uhr 30 Min. (27. VII.) d. h. 12 Stunden nach dem Saugen, waren bei allen Weibchen die letzten zwei Segmente des Abdomens (2 Tergite und 2 Sternite) von Blut frei. Das Blut im Abdomen schimmerte schon dunkelrötlich durch.

Die Kontrolle 36 Stunden nach dem Saugen des Blutes (28. VII.) zeigte, dass die Weibchen sich schon in verschiedenen Stadien der Blutverdauung befanden, so waren bei einem die 2 letzten Segmente von Blut frei; der Unterschied bestand nur darin, dass das Blut im Abdomen dunkler wurde und mit einer dunkelroten Nuance durchschimmerte; bei den übrigen 7 Weibchen war das Blut im Abdomen ganz dunkel, wobei bei einem 3 Tergite und 2 Sternite, bei zwei—4 Tergite und $2^1/_2$ Sternite, bei vier—$4^1/_2$ Tergite und 3 Sternite blutfrei waren. Alle Weibchen wurden in einzelne Gazezuchtkasten gesetzt und später, wie auch bis zu dieser Zeit, unter gleichen Bedingungen gehalten.

* Vorgetragen in der 55. Sitzung der Parasitologischen Gesellschaft des Leningrader Gebietes am 20. V. 1937.

Um die Möglichkeit zu haben, bei jedem Weibchen die Verdauung zu beobachten, werden wir dieselben durch Buchstaben bezeichnen.

38½ Stunden nach dem Saugen stellt die Verdauung der Versuchsweibchen folgendes Bild dar:

♀ *a* — von Blut freie Tergite 2½, Sternite 2
♀ *b* — » » » » 4, » 3
♀ *c*1, *c*2 — von Blut freie Tergite 5, Sternite 3
♀ *d*1, *d*2, *d*3, » » » » 5, » 4
♀ *d*4 » » » » 6, » 5

Das Blut, welches durch die Bauchdecken durchschimmert, ist bei allen Weibchen dunkel gefärbt.

60 Stunden nach dem Saugen (am 29. VII.) wurde festgestellt:

♀ *a* — von Blut freie Tergite 4½, Sternite 4
♀ *b* — » » » » 6, » 4
♀ *c*1 — » » » » 7, » 4
♀ *c*2 — » » » » 7, » 5
♀ *d*1 — » » » » 6, » 7
♀ *d*2 — » » » » 7, » 8
♀ *d*3 — zum zweiten Mal mit Blut vollgesogen;
♀ *d*4 — von Blut freie Tergite 6, Sternite 7

61½ Stunden nach dem Saugen des Blutes wurden die Weibchen *d*1, *d*2 und *d*4 in einzelne Zuchtkasten zur Eiablage gesetzt. 63 Stunden nach dem Saugen war vom Weibchen *d*2 sämtliches Blut verdaut: alle 8 Segmente des Abdomens sind frei von Blut; das Abdomen ist durch die reif gewordenen Ovarien aufgetrieben.

84 Stunden nach dem Saugen des Blutes (30. VII.) sind beim Weibchen *a* 7 Tergite und 6½ Sternite frei von Blut.

Bei den Weibchen *b*, *c*1, *c*2, *d*1, *d*4 sind alle 8 Segmente frei von Blut. Das Abdomen ist durch die reifen Ovarien aufgetrieben. Die Weibchen *b*, *c*1 und *c*2 wurden in einzelne Zuchtkästen zur Eiablage gesetzt. Bei dem zum zweitenmal vollgesogenen Weibchen *d*3 sind die letzten 6 Tergite und 5 Sternite frei von Blut (mit Blut sind zwei Tergite und 3 Sternite, von der Brust an gezählt, gefüllt). Das Abdomen ist aufgetrieben. Am Ende des Abdomens, an den letzten 2 Tergiten, ist eine Ansammlung von faeces in Gestalt einer dunkelbraunen Masse sichtbar. Nach der Defäkation wurden die letzten Tergite ganz durchsichtig. Bei den zum ersten Mal saugenden Weibchen (*d*1, *d*2) beobachteten wir eine Ansammlung von dunklen Massen (faeces) an den letzten 2 Tergiten 60 Stunden nach dem Saugen, beim Weibchen *c*1—84 Stunden nach dem Saugen.

Von den Versuchsweibchen von *Ph. papatasii* wurde das Blut am frühesten von dem Weibchen *d*2 verdaut, welches somit früher als alle übrigen das letzte Verdauungsstadium erreichte (60—63 Stunden nach dem Blutsaugen). Die übrigen 5 Weibchen (*b*, *c*1, *c*2, *d*1 und *d*4) erreichten das letzte Verdauungsstadium im Zwischenraum von 63 bis 84 Stunden nach dem Blutsaugen. Das Weibchen *d*3 sog sich 60 Stunden nach dem ersten Saugen wiederholt mit Blut voll.

84 Stunden nach dem ersten Saugen (24 Stunden nach dem wiederholten Saugen) waren beim letzten Weibchen die hinteren 6 Tergite und 5 Sternite von Blut frei; 2 Tergite und 3 Sternite (von der Brust an gezählt) sind mit Blut gefüllt. 105 Stunden nach dem ersten Saugen (45 Stunden nach dem wiederholten) war schon das ganze Blut verdaut, und das gegebene Weibchen ging ins letzte Verdauungsstadium mit entwickelten Ovarien über. Zu dieser Zeit wurde es in einen Zuchtkasten zur Eiablage übergeführt. 153 Stunden nach dem ersten Blutsaugen (93 Stunden nach dem wiederholten Saugen und 48 Stunden nachdem alles Blut verdaut war) ging das Weibchen *d*3

zugrunde ohne Eier abgelegt zu haben. Bei der Öffnung wurden in seinem Abdomen 26 reife Eier gefunden.

Die mittlere Temperatur (in Celsiusgraden) betrug im Laboratorium, wo die *Phlebotomus* gehalten wurden:

am	VII.26	27	28	29	30	31
	30°.2	29°.3	27°.8	27°.5	27°.3	27.0
	VIII.1	2	3			
	26°.5	26°.5	27°.5			

Im Ganzen wurden 166 Eier abgelegt, d. h. im Mittel beinahe 28 auf jedes Weibchen. Beinahe bei allen Weibchen wurden nach der Eiablage und nach dem Zugrundegehen bei der Öffnung im Abdomen reife, nicht abgelegte Eier gefunden. Augenscheinlich werden die Weibchen im Prozess der Eiablage so sehr entkräftet, dass sie zugrunde gehen, ohne Eier abgelegt zu haben; einige gehen sogar zugrunde, ohne die Eiablage begonnen zu haben.

Bei zwei frisch vollgesogenen Weibchen von *Ph. papatasii*, welche am 9. IX. unter dem Mückennetz gefangen wurden, waren etwa 12—15 Stunden nach dem Saugen 3 Tergite und 3 Sternite vom Ende des Abdomens von Blut frei (das Blut im Abdomen ist rot gefärbt), wobei das Blut bei einem Weibchen 5 Tergite und 5 Sternite (von der Brust an gezählt) ausfüllte, beim zweiten Weibchen waren $3^1/_2$ Sternite (von der Brust an gezählt) frei von Blut, eine Hälfte des 4. und das 5. Sternit, sowie 5 Tergite (von der Brust an gezählt) waren mit Blut gefüllt.

In einem anderen Falle waren bei einem freien Weibchen von *Ph. papatasii*, etwa 84 Stunden nach dem Saugen (12. IX.), das 2. Tergit, das 2., 3. und eine Hälfte des 4. Sternits (von der Brust an gezählt) mit dunkelrotem Blut gefüllt. Das erste Tergit und Sternit waren frei von Blut. Die 6 Tergite und $4^1/_2$ Sternite von dem Ende des Abdomens sind frei von Blut.

Die Durchschnittstemperatur im Laboratorium vom 9. IX. bis zum 12. IX. incl. 23°. 28 C. Die mittlere relative Feuchtigkeit nach Assman: am 9. IX.—49; am 10. IX.—48; am 12. IX.—45.

Es sei noch erwähnt, dass von den freien Weibchen von *Ph. papatasii*, nachdem sie sich am 20. IX. vollgesogen hatten, ein Weibchen etwa 206 Stunden (28. IX.), das zweite 223 Stunden (29. IX,) nach dem Saugen das letzte Stadium der Verdauung erreichte (es wurde sämtliches Blut verdaut).

Die Durchschnittstemperatur im Laboratorium betrug vom 20. IX. bis zum 29. IX. incl. 18°.02 C. Die mittlere relative Feuchtigkeit nach Assman: am 20. IX.—69; am 26. IX.—60; am 29. IX.—52.

Auf Grund des untersuchten Materials halten wir es für möglich, 6 Stadien der Blutverdauung bei *Ph. papatasii* festzustellen. Diese Stadien werden nach der Zahl der von Blut eingenommenen oder von demselben freien Tergite und Sternite des Abdomens bestimmt.

Erstes Stadium. Das Weibchen hat noch kein Blut gesogen. Mageres Abdomen mit nicht entwickelten Ovarien. Zweites Stadium beginnt sofort nach der Blutaufnahme. Das Abdomen des soeben vollgesogenen Weibchens ist gewöhnlich, ausser dem hinteren Segment (eines Tergits und eines Sternits) mit grellrotgefärbtem Blut angefüllt. Weiterhin verändert sich im Prozess der Verdauung die Färbung des Blutes; es erhält eine dunkle Nuance und ist zum Anfang des 3. Stadiums ganz dunkel, obwohl Fälle vorkommen können, in welchen die dunkelrote Nuance oder die dunkelrote Färbung des Blutes auch in den weiteren Verdauungsstadien bis zum 4. Stadium incl. erhalten bleibt. Das Weibchen geht ins dritte Stadium über, wenn die letzten drei Tergite und zwei Sternite von Blut frei bleiben. Der Beginn des vierten Stadiums kann durch zwei Verdauungstypen dargestellt werden, entweder: a) sind drei Tergite

und fünf Sternite des Abdomens mit Blut angefüllt, oder b) 4 Tergite und 4 Sternite (eine ebenso grosse Zahl von Tergiten und Sterniten ist von Blut frei). Der Beginn des fünften Stadiums zeichnet sich durch 2 Verdauungstypen aus, entweder a) sind 1 Tergit und 3 Sternite des Abdomens mit Blut angefüllt (von Blut sind 5 Tergite und 3 Sternite frei), oder b) sind 2 Tergite und 2 Sternite des Abdomens mit Blut gefüllt (6 Tergite und ebensoviele Sternite sind frei von Blut). Bei vollständiger Verdauung des Blutes geht das Weibchen ins letzte, sechste Stadium über. In diesem Stadium ist das Abdomen frei von Blut und durch die reifen Ovarien aufgetrieben.

In den Fällen, in welchen im vorderen Abschnitt des Abdomens ein oder mehrere Tergite oder Sternite, oder diese und jene zusammen von Blut frei sind, während das Blut die nachfolgenden Segmente des Abdomens anfüllt, nehmen wir an, dass man die Zahl der von Blut eingenommenen Tergite und Sternite des Abdomens in Betracht ziehen muss, um das gegebene Weibchen in das entsprechende Stadium der Verdauung einzuordnen.

Eine begründete Eklärung der vorkommenden Abweichungen vom typischen Charakter der Verdauung wird nur nach der Öffnung der *Phlebotomus** und nach der Untersuchung der entsprechenden Schnitte des Magendarmtraktes möglich sein, was unsere künftige Aufgabe ist (wir führten unsere Beobachtungen, wie oben erwähnt wurde, an lebendem Material aus).

Das ganze Material wurde im Institut für allgemeine Biologie und Parasitologie an der Militär-Medizinischen Akademie (Vorstand des Instituts, Prof. E. N. Pawlowsky) bearbeitet. Prof. E. N. Pawlowsky sprechen wir an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aus.

Entomologische Abteilung des Tropischen Instituts.
Volkskommissariat für Gesundheitsschutz.
Armenische Sowjetrepublik. Erewan.
Institut für allgemeine Biologie und Parasitologie.
Militär-Medizinische Akademie. Leningrad.

Eingegangen
d. 28. VIII. 1937.

* Auf die Notwendigkeit der Öffnung hat A. S. Montschadsky hingewiesen, welchem wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XVII, № 3

EXPERIMENTELLE ZOOLOGIE

DIE MORPHOGENETISCHE AKTIVITÄT DER VERSCHIEDENEN TEILE DER HYPOPHYSE

Von A. A. VOITKEVIČ (WOITKEWITSCH)

(Vorgelegt von I. I. Schmalhausen, Mitglied der Akademie, d. 10. VIII. 1937)

VIII. DER EINFLUSS DES HYPOPHYSEVORDERLAPPENS AUF DIE SCHILDDRÜSE UND FEDERBILDUNG BEI TAUBEN

Die vorhergehenden Mitteilungen dieser Serie waren der Erforschung des Einflusses verschiedener Teile des Hypophysevorderlappens auf das Wachstum und die Entwicklung der Amphibien gewidmet. Es wurde gezeigt, dass die «eosinophile Zone» des Vorderlappens bei Implantation das Wachstum der Larven stimuliert, was zur Hemmung der Umwandlung führt. Die Überpflanzung von Gebieten der «basophilen Zone» umgekehrt beschleunigt die Metamorphose, was zur Wachstumshemmung führt. Ferner wurde festgestellt, dass die Beschleunigung der Metamorphose, bei Hypophyseimplantation, durch die Stimulierung des eigenen Thyreoideaapparats der Versuchstiere hervorgerufen wird. Auf solche Weise, wird der Einfluss der Hormone von «basophilen Elementen» des Vordelappens auf die morphogenetische Prozesse, gegebenenfalls auf die Metamorphose, indirekt durch ein Zwischenglied—Schilddrüse—realisiert, d. h. auf demselben Wege wie bei der natürlichen Entwicklung.

Ein anderer Fall der Abhängigkeit der Formbildung von der Schilddrüse, wie bekannt, ist der Prozess der Gefiederentwicklung bei den Vögeln. Der Unterschied des letzteren von der Metamorphose der Amphibien besteht darin, dass die Abhängigkeit von der Funktion des Thyreoideaapparats wahrscheinlich nicht so kausal ist (Larionov, 1936).

Die hormonale Induktion in diesem Falle kann durch folgende Tatsachen illustriert werden: 1) während der Mauserperiode und der Federbildung verstärkt sich die Aktivität der Schilddrüse, 2) bei Entfernung der Schilddrüse verläuft der Mauserprozess mehr langsam, 3) bei künstlicher Einführung des Thyreoideahormons wird die Mauser und das Wachstum regenerierender Federn beschleunigt.

Nachdem die morphogenetische Aktivität der verschiedenen Teile der Hypophyse an Amphibien erforscht wurde, haben wir analoge Versuche an Vögel angestellt, wobei wir aus folgenden Annahmen ausgingen. Insofern in der «basophilen Zone» des Hypophysevorderlappens, wie dies die Versuche an Kaulquappen zeigten, thyreoitropes Hormon, welches die Schilddrüse aktiviert, enthalten ist, dürften wir, da es sich bei den Vögeln ähnlich auswirkt, auch Veränderungen in dem Verlauf der Formbildungsprozesse zu

erwarten, welche mit der Fähigkeit der Schilddrüse (Federbildung) im Zusammenhange stehen.

Die an Vögeln angestellten Versuche über den Einfluss verschiedener Teile des Hypophysevorderlappens ist von Interesse auch noch deswegen, weil die vorhergehenden Autoren nur mit Extrakten aus einer ganzen Hypophyse, ohne Differenzierung in Zonen experimentierten, Schockaert (1931), injizierte jungen Enten Suspension aus ganzem Vorderlappen und beobachtete hyperfunktionelle Veränderungen in der Schilddrüse. Gleichzeitig wurden analoge Versuche von Larionov, Woitkewitsch und Nowikow (1931) an Tauben ausgeführt. Nach andauerender Injektion von einem Extrakt (hergestellt nach Evans) aus frischer Hypophyse, konnte in der Schilddrüse der Versuchsvögel starke Stimulierung der Sekretionsaktivität beobachtet werden (Auswachsen der Epithelzellen, intensive Vakuolisation und Kolloidausführung). An dem Federkleid konnten jedoch keine Veränderungen sowohl in diesen, als auch in den nachvolgenden analogen Versuchen (siehe Larionov, Woitkewitsch und Belsky, 1933) festgestellt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht in der Feststellung der Veränderungen in dem Thyreoideaapparat und Formbildung, welche bei den Vögeln durch die Einführung verschiedener Teile des Hypophysevorderlappens («eosinophile und basophile Zonen») hervorgerufen werden können.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt; die vom Schlachthof erhaltenen frischen Hypophysen (des Rindes) wurden präpariert: es wurden aus dem zentralen Teile («basophile Zone») ein Stückchen von Gewicht ca. 70 mg herausgeschnitten und aus dem Randgebiet der Hypophysen («eosinophile Zone») mehrere Stückchen von gleicher Grösse. Diese sowie auch jene wurden sofort zwei verschiedenen Taubengruppen implantiert. Die dritte Serie diente als Kontrolle. Die Versuchsdauer war ein Monat. Während dieser Zeit wurden fünf Implantationen ausgeführt: die ersten zwei—unter die Haut des Bauches, und die anderen drei—in die Bauchhöhle. Alle Versuchsvögel befanden sich zum Versuchsbeginn in der natürlichen Mauserperiode. Um den Verlauf des Mauserprozesses genau einzuschätzen, wurden alle ausgefallenen Federn gesammelt und gewogen. Nach Abschlus des Experiments wurden alle Vögel getötet, um die Veränderungen in den endokrinen Drüsen zu erforschen (Gewicht und histologischer Bau).

Die Analyse der erhaltenen Angaben beginnen wir mit den Zahlen, welche die Veränderungen in der Schilddrüse und der Mauser der Versuchsvögel charakterisieren (Tabelle 1).

Tabelle 1

Veränderungen in der Schilddrüse und Mauser bei Tauben nach Implantation verschiedener Teile des Hypophysevorderlappens

Serie	Schilddrüse			Federwechsel	
	Gewicht eines Teils in mg	Höhe des Epithels in Mikronen	Innerer Durchmesser der Follikeln in Mikronen	Gewicht in mg	Zahl der ausgefallenen Schwungfedern
Kontrolle	29.2	8.4	24.8	—	—
«Eosinophile Zone» .	30.2	9.9	23.8	335	1.5
«Basophile Zone» . .	96.0	14.0	19.4	875	2.5

Wie zu sehen ist, entsprechen die Resultate ganz gut unseren Voraussetzungen. Ebenso, wie auch in den Versuchen mit Kaulquappen, ist das Ge-

wicht und histologische Struktur der Schilddrüse bei den Kontrollvögeln und den Vögeln mit Implantation von «eosinophiler Zone» gleich. Die Einführung von Substanzen aus der «basophilen Zone» umgekehrt hat einen sehr klaren thyreoitropen Effekt hervorgerufen. Obgleich die Schilddrüse der Kontrolltauben, dank der Mauser, sich auch in der Phase gesteigerter Sekretion befindet, so wird doch unter dem Einfluss der Hypophyse weitere starke Erhöhung ihrer Funktion beobachtet. Die Epithelhöhe erreicht 14 Mikronen, eine Grösse, welche wir bei normalen Bedingungen an Tauben niemals beobachteten. Gleichzeitig verkleinert sich auch stark der innere Durchmesser der Follikeln, in einigen von ihnen ist eine geringe Menge stark vakuolisierten Kolloids zurückgeblieben, in den meisten aber fehlt das Kolloid vollständig. Dies führt dazu, dass die Epithelzellen mit ihren apikalen Enden zusammenliegen oder verschoben sind, wodurch das Epithel zweischichtig wird (das Zellprotoplasma ist stark vakuolisiert). Das Intrafolikulargewebe ist stark ausgewachsen und das ganze Organ ist überhaupt stark vakuolisiert (siehe Abb. 1

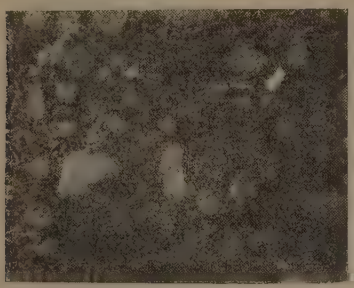


Abb. 1. Bau der Taubenschilddrüse bei Einführung von Substanzen der «eosinophilen Zone».

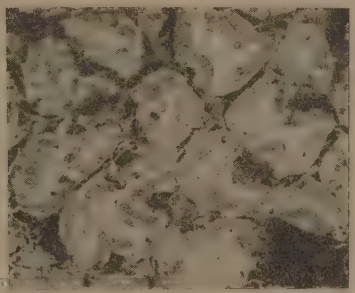


Abb. 2. Bau der Taubenschilddrüse bei Einführung von Substanzen der «basophilen Zone».

u. 2). Es ist sehr richtig, dass bei Tauben mit aktivierter Schilddrüse der Prozess des Gefiederwechsels beschleunigt wird: die Zahl der ausgefallenen Federn ist zweimal und mehr vergrössert (im Vergleich mit den Vögeln, welche Gewebe aus der eosinophilen Zone bekamen). Die Mauser der Kontrollvögel wurde leider nicht genau eingeschätzt.

Trotzdem der Unterschied in der Zahl der gewechselten Federn bedeutend gross ist, müssen doch diese Angaben nur als vorläufige angesehen werden, denn die individuellen Schwankungen sind bei der Mauser der Tauben sehr gross. Dennoch können wir diese Daten nicht unbeachtet lassen, da weitere analoge Versuche, wo die Geschwindigkeit der Federregeneration untersucht wurde, dieselbe Beziehungen bestätigen.

Diese Versuche wurden an 15 Tauben ausgeführt, welche wie auch früher in drei gleiche Serien eingeteilt wurden. Durch Rupfung an linken Flügel wurde die Entwicklung zweier Deckfedern der Schwungfedern zweiter Ordnung (N 5 und 6) hervorgerufen. Gleichzeitig wurden den Tauben beider Versuchsserien Gewebestückchen des Hypophyselappens (einzeln «eosinophile und basophile Zone») implantiert. Nach drei Tagen wurden analoge Federn am rechten Flügel entfernt, und ebenfalls Gewebestückchen von der Hypophyse implantiert. Die Dose für ein Vogel war jedesmal 200 mg. Die wachsenden Federn wurden jede zwei Tage gemessen, bis zum Abschluss des Wachstums. Die mittlere Angaben dieser Versuche (in Prozenten zu der Gesamtlänge der ausgerupften Federn) sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Wie wir aus der Tabelle ersehen können, verläuft die Regeneration der Federn bei den Kontrollvögeln ebenso wie bei den Vögeln mit Implantation von «eosihophiler Zone». Dagegen ist bei Vögeln mit Implantation von «ba-

Tabelle 2

Das Wachstum der Federn (Deckfedern der Schwungfedern zweiter Ordnung) unter dem Einfluss von Substanzen verschiedener «Zonen» des Hypophysevorderlappens

Tage nach dem Versuchsbeginn	Linker Flügel			Rechter Flügel		
	Kontrolle	«Eosinophile Zone»	«Basophile Zone»	Kontrolle	«Eosinophile Zone»	«Basophile Zone»
0	100	100	100	100	100	100
5	8.1	7.5	11.8	8.1	8.4	12.1
7	14.2	14.9	17.4	13.8	14.8	16.7
9	25.5	25.3	30.9	24.8	26.9	29.9
11	31.4	31.8	35.1	36.4	37.5	42.1
13	43.2	43.0	48.2	48.2	50.0	54.6
15	55.9	54.6	59.6	58.4	59.9	65.1
17	65.8	63.8	71.7	69.5	69.5	75.9
19	75.4	73.0	79.6	79.2	77.2	84.9
21	83.4	81.1	88.2	85.8	85.7	91.9
23	89.7	86.6	93.9	92.2	90.6	96.3
25	95.0	91.5	97.4	98.8	95.4	100.0
27	98.7	96.1	101.5	98.5	97.1	100.0

sophiler Zone» der Regenerationsprozess in beiden Fällen in eine frühere Zeit verschoben. Ähnliche Resultate hat schon Larionov, 1931, beobachtet bei Schilddrüsenfütterung.

Susammenfassend, können wir vor allem den Schluss ziehen, dass die Substanz aus der basophilen Zone des Vorderlappens nach Implantation bei Vögeln die Tätigkeit des Thyreoideaapparats stimuliert, wie dies bei Amphibien stattfindet. Zweitens, können wir feststellen dass die verstärkte Hormonbildung in der Schilddrüse sich im Prozess der Formenbildung, gegebenenfalls in der Gefiederentwicklung (Mauser und Federregeneration) auswirkt. Bezüglich des Einflusses auf die Federbildung bleiben aber dennoch viele Frage unaufgeklärt, im besonderen: wie ist die Mauser auf demselben Wege, ausser der natürlichen Mauserperiode, hervorzurufen? Ausserdem muss in Acht genommen werden dass in den hier beschriebenen Versuchen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass von Seiten der Geschlechtshormone ein hemmender Einfluss auf die Mauser ausgeübt wurde [siehe hierüber Belsky (1936), Streich und Swetosarow 1937]. Die Beobachtungen über den Zustand der Gonaden zeigten bei den Versuchsvögeln folgendes: Gewicht der Gonaden der basophilen Gruppe 996 mg, eosinophile Gruppe 389 mg, Kontrolle 452 mg.

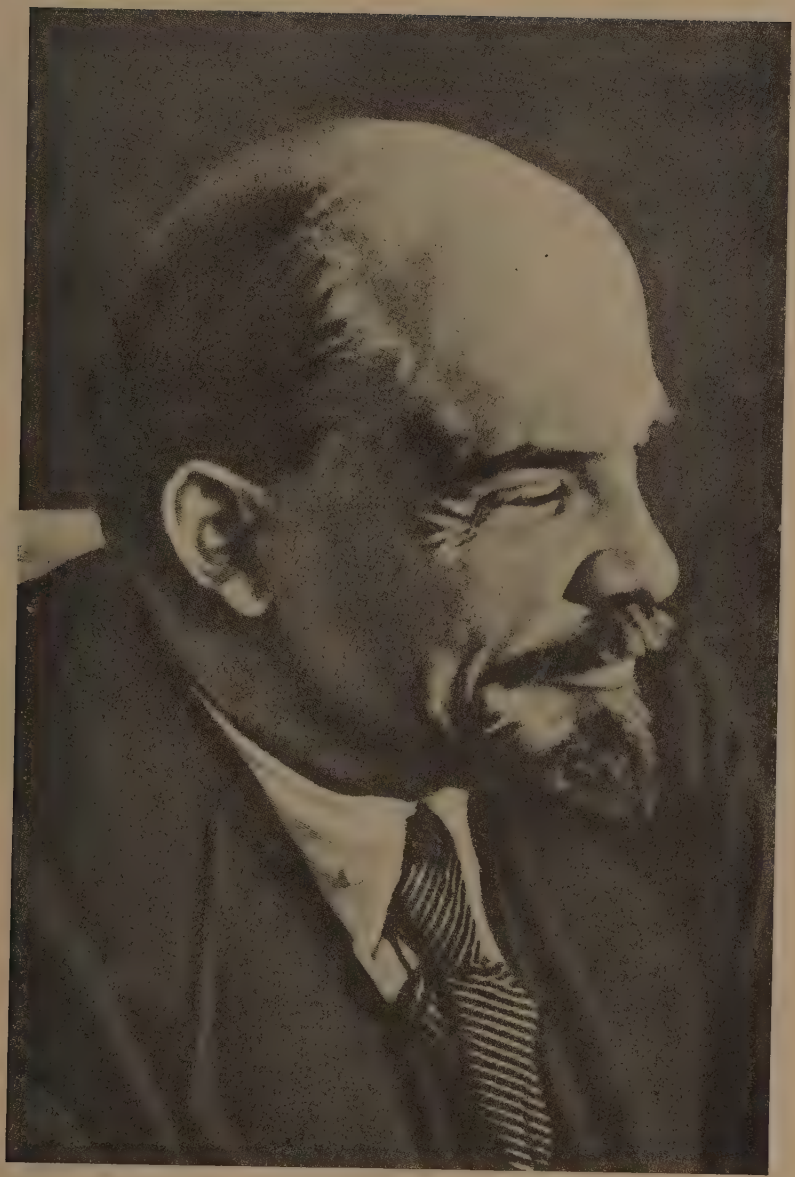
Es ist nicht ausgeschlossen, dass bei Abwesenheit des hemmenden Einflusses seitens der aktivierten Gonaden, der morphogenetische Effekt (Mauser und Gefiederentwicklung), welcher bei den Vögeln durch den durch die Schilddrüse wirkenden thyreotropen Hormon hervorgerufen wird, bedeutend verstärkt werden kann. Die Lösung dieser Frage ist auch eine Aufgabe der weiteren Forschungen.

Laboratorium für Entwicklungsmechanik.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 10. VIII. 1937.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Н. В. Бельский, Тр. Ин-та морфогенеза, **4** (1936). [2] W. Th. Larionov, Roux' Arch., **124** (1931). [3] W. Th. Larionov, A. A. Woitkewitsch u. B. G. Nowikow, ZS. vergl. Physiol., **14** (1931). [4] В. Ф. Ларионов, А. А. Войткевич и Б. Г. Новиков, Тр. Ин-та морфогенеза, 2 (1934). [5] W. Th. Larionov, Biol. gener., **12** (1936). [6] Г. Штрайх и Е. Светозаров, ИМЕН (биол. сер.). № 2 (1937). [6] J. A. Schockaert, Am. Journ. Anat., **49** (1932).



VIVE LE XX-ème ANNIVERSAIRE DE LA GRANDE RÉVOLUTION SOCIALISTE EN URSS

Le Conseil de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles de l'Académie et le Comité de Rédaction des «Comptes Rendus» dédient le présent fascicule au XX-ème anniversaire de la Grande Révolution Socialiste d'Octobre.

De concert avec tout le pays, les savants de l'Union Soviétique font en ces jours solennels la balance de ce qui a été fait et consolidé par les ouvriers et les paysans de l'URSS luttant pour le socialisme, la liberté véritable et la démocratie. C'est dans cette lutte que se sont développées la culture et la technique soviétiques et une nouvelle conscience s'est formée, la conscience de l'époque socialiste.

L'histoire de l'humanité ne connaît rien de pareil—la société socialiste est édifiée, une société dans laquelle sont liquidées les classes d'exploiteurs et sont en train de s'effacer les limites entre l'ouvrier, le paysan et l'intellectuel; où personne ne se trouve plus borné par des conditions sociales ou nationales et où la femme jouit en réalité de tous les droits à l'égal de l'homme. Le travail créateur accompli avec joie et dans l'intérêt commun est devenu le mobile principal de cette société nouvelle.

Le résultat de l'évolution de l'URSS au cours des vingt ans passés c'est cristallisé dans la Constitution Stalinienne, la plus démocratique au monde, à la base de laquelle le Pays Soviétique se prépare aux élections au Conseil Suprême de l'URSS.

Pendant ces 20 ans l'aspect culturel de notre pays a changé de fond en comble. La vielle Russie, arriérée, illettrée, pays d'agriculture primitive est devenue une association amie de nationalités possédant une culture élevée et une industrie qui occupe une des premières places dans l'économie mondiale.

Au milieu des forêts et des déserts de la Sibérie, de nouvelles villes industrielles surgissent et des chemins de fer se déroulent. Chaque année apporte de nouvelles victoires, de plus en plus solides, dans la conquête de l'Arctique. Les mers et les fleuves sont unis par des canaux, l'aspect des villages a tout à fait changé, ces villages étant devenus des économies collectives possédant une base solide de technique moderne.

Les recherches scientifiques dans notre pays se sont aussi élargies et consolidées. Leur état actuel est à peine comparable à celui du temps de tsarisme. Les noms illustres de Lomonosov, Lobatchevsky, Kovalevskaja, Mendéléev, Timiriazev, Lébédev, Pavlov, liés avec la vieille science russe, n'ont fait que prouver les possibilités grandioses du grand peuple. Mais ils ont dû travailler seuls, souvent sans école, sans base matérielle, leur travail habituellement était apprécié et appliqué à l'étranger et non pas dans leur pays natal. La Grande Révolution Socialiste d'Octobre a mis fin à cet état de choses et à jamais.

Au cours de ces vingt ans l'édification socialiste a créé une armée de savants qui compte des dizaines de milliers. Ils travaillent dans les Académies, dans les universités, dans les instituts de recherches scientifiques, dans les laboratoires d'usines, dans les champs des kolkhozes. Le pays possède une quantité énorme d'institutions scientifiques qui sont au nombre de plusieurs milles. Les vingt ans de révolution ont vu grandir d'une manière prodigieuse la littérature scientifique sous forme de livres et de périodiques.

Les «Comptes Rendus» de l'Académie des Sciences sont une des manifestations du grand progrès de la science soviétique et chaque année on éprouve des difficultés plus grandes à placer toutes les communications scientifiques dans le cadre quoique assez large, mais encore trop étroit d'une édition périodique.

La révolution a posé un but précis à notre science, un but plein de grandeur et d'enthousiasme—celui d'aider à l'édification socialiste. Les savants soviétiques y ont grandement contribué, mais il reste encore plus à faire, et à l'anniversaire de la grande victoire du socialisme nous devons faire la promesse solennelle d'employer toutes nos forces pour accomplir la tâche grandiose et difficile qui est posée devant notre pays.

Vive la science Soviétique!
Vive le Pays des Soviets et ses grands peuples!
Vive le Gouvernement Soviétique!
Vive l'inspirateur de la Révolution, le Parti Communiste et son chef le Grand Staline!